

# Charakterisierung von lösungsprozessiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz in gedruckten Schaltungen

Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

**Mareiki Elenor Lidia Xenia Kaloumenos, M.Eng.**

Geboren am 25. Januar 1984 in Offenbach am Main, Deutschland

<u>Referent:</u>	Prof. Dr.-Ing. Klaus Hofmann Technische Universität Darmstadt
<u>Korreferent:</u>	Prof. Dr. Wolfram Jaegermann Technische Universität Darmstadt

Tag der Einreichung: 01.12.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2016

D17  
Darmstadt 2016

### **Erklärung laut §9 PromO**

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation allein und unter Verwendung der angegebenen Literatur verfasst habe. Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen 2011 und 2016 an der Technischen Universität Darmstadt während meiner Zeit als Mitarbeiterin am Institut für Integrierte Elektronische Systeme. Zuerst möchte ich Prof. Dr.-Ing. Hofmann für die Möglichkeit zur Promotion und die stets freundliche Unterstützung danken. Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. Jaegermann, dessen fachlicher Rat als Korreferent für mich sehr wertvoll war.

Mein Dank gilt außerdem meinen direkten Kollegen im MerckLab für die angenehme und produktive Zusammenarbeit. Vor allem Rudolf Hoffmann und Marc Hämig, die mir mit fachlichem Wissen oft weitergeholfen haben, Klaus Bonrad, der mir als Chef des MerckLabs die Freiheit geboten hat mein Promotionsthema zu wählen und mich stets unterstützt hat, Philipp Pacak, den ich erst als Kollegen und später als HiWi sehr geschätzt habe, sowie ganz besonders Hans-Peter Keil, Dieter Spiehl, Nicole Anderl, Dan Walker, Paul Mundt und Ruben Precht für die tolle Zusammenarbeit als Doktoranden und viele wertvolle Diskussionen und Thorsten Heinlein, der zwar nicht für das MerckLab gearbeitet hat, hier aber trotzdem irgendwie dazu gehört. Erwähnt seien an dieser Stelle außerdem Dennis Noll und Christian von Vangerow, die mich als Studenten mit ihrer Arbeit unterstützt haben und denen ich für die angenehme Zusammenarbeit ebenfalls danken möchte. Mein Dank gilt des weiteren auch Stefan Koehl von Merck für seine hervorragenden REM-Aufnahmen und den stets freundlichen Kontakt, sowie diversen Mitarbeitern der TU Darmstadt für ihre Unterstützung.

Meinen Kollegen am Institut danke ich für die angenehme Zeit dort und dafür, dass ich auch wenn ich Mitglied eines externen Labors war, stets dazu gehören durfte. Ganz besonders danke ich hier Andreas Schmidt, für die vielen Hobbitmitage, die ich jetzt vermisse.

Auch danke ich all meinen Freunden, für ihre Unterstützung — sei es den zahlreichen Korrekturlesern oder auch nur der mindestens genauso wertvollen mentalen Unterstützung wegen! Ich hoffe sie wissen, dass sie einen wichtigen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben! Besonders seien hier Matthias Kropf und Daniel Klee erwähnt, die trotz knapper Zeit mir mit ihrer fachlichen Korrektur am Ende noch sehr geholfen haben.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Familie und vor allem meinem Lebensgefährten, für all die liebevolle Unterstützung und Geduld mit mir — speziell wenn mal wieder gar nichts so klappen wollte, wie ich das gern gehabt hätte...

*Mareiki Kaloumenos, München im Juli 2016*



# Kurzfassung

Gedruckte Elektronik hat sich in den letzten Jahren zu einem weiten Forschungsgebiet entwickelt. Sie soll jedoch keinen Ersatz für die konventionelle Siliziumtechnologie darstellen. Vielmehr verfolgt sie das Ziel, einen kostengünstigen Prozess zur großflächigen strukturierten Schichterzeugung zu etablieren. Dies soll unter anderem durch den Verzicht auf kostenintensive Vakuumtechnologien erreicht werden und für Schaltungen mit geringer Komplexität und Performanz geeignet sein.

Neben organischen werden auch anorganische druckbare Materialien in Form von Metalloxiden untersucht. Mit diesen lassen sich beim Halbleiter deutlich höhere Ladungsträgermobilitäten erreichen. Doch während lösungsbasierte anorganische Halbleiter schon gute Ergebnisse erzielen, wurde die Forschung im Bereich der druckbaren anorganischen Dielektrika bisher vergleichsweise vernachlässigt. Dabei ist ein funktionales und dichtes Dielektrikum maßgeblich für die Funktionalität von Transistoren und Kondensatoren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Charakterisierung des anorganischen lösungsprozessierten Dielektrikums Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) für den Einsatz in gedruckten Schaltungen. Im Fokus steht hier vor allem der Einfluss der umgebenden Atmosphäre, da für kostengünstiges Drucken auf Vakuumprozesse verzichtet werden muss. Die hier untersuchten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten werden mit Hilfe eines Präkursors hergestellt und mittels Impedanzspektroskopie an Kondensatoren untersucht. Ergänzend dazu werden Messungen per Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ausgewertet sowie Strom-Spannungs-Messungen durchgeführt.

In der Arbeit wird gezeigt, dass Feuchtigkeit sowohl die Impedanz als auch das Strom-Spannungs-Verhalten der untersuchten Kondensatoren stark beeinflusst. Die hergestellten dielektrischen Schichten besitzen eine reduzierte Dichte, die zur Folge hat, dass Feuchtigkeit das gesamte Bauteil durchdringen kann. Weiterhin sind Metalloxide im Allgemeinen hygroskopisch, was den starken Einfluss der Feuchtigkeit erklärt.

Durch eine thermische Nachbehandlung unter Schutzgas kann an den hergestellten Kondensatoren eine Impedanz nahe am idealen Kondensatorverhalten gemessen werden. Einzig die Leckstromdichte fällt zu hoch aus.

Mithilfe der Ergebnisse der Charakterisierung wird im Rahmen dieser Arbeit eine Ersatzschaltung abgeleitet und vorgestellt. Diese berücksichtigt den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Impedanz der hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren. Am Ende der Arbeit wird in einer Machbarkeitsstudie der Einsatz des verwendeten  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum im Transistor überprüft. Es wird gezeigt, dass die am Kondensator beobachteten Effekte prinzipiell übertragbar sind und Feuchtigkeit

damit auch Auswirkungen auf das Transistorverhalten hat. Zusammengefasst eignet sich das vorliegende lösungsprozessierte  $\text{ZrO}_2$  ohne weitere Optimierung nur sehr begrenzt für den Einsatz in gedruckten Kondensatoren und Transistoren.

# Inhaltsverzeichnis

Übersicht der verwendeten Abkürzungen	VII
Übersicht der verwendeten Symbole	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XV
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Ziel der Arbeit . . . . .	3
1.3 Gliederung der Arbeit . . . . .	4
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Bauteilbeschreibung eines Kondensators . . . . .	5
2.2 Bauteilbeschreibung eines Feldeffekttransistors . . . . .	7
2.3 Herstellungsprozess . . . . .	10
2.3.1 Metalloxidpräkursor . . . . .	10
2.3.2 Substrat- und Elektrodenbeschreibung . . . . .	11
2.3.3 Rotationsbeschichtung . . . . .	13
2.3.4 Kalzinierung . . . . .	13
2.4 Charakterisierung . . . . .	14
2.4.1 Elektrische Kondensatorcharakterisierung . . . . .	14
2.4.2 Elektrische Transistorcharakterisierung . . . . .	22
2.4.3 Nichtelektrische Schichtcharakterisierung . . . . .	24
<b>3 Lösungsprozessiertes <math>\text{ZrO}_2</math> als Dielektrikum in der Literatur</b>	<b>27</b>
3.1 Bewertungskriterien . . . . .	27
3.2 Literaturüberblick . . . . .	28
3.3 Messempfehlung . . . . .	39
3.4 Zusammenfassung . . . . .	41
<b>4 Charakterisierung von <math>\text{ZrO}_2</math>-Schichten und -Kondensatoren</b>	<b>43</b>
4.1 Chemische Zusammensetzung des Dielektrikums . . . . .	44
4.2 Schichtdickenmessung . . . . .	44
4.3 Elektrische Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie . . . . .	47



4.3.1	Initialverhalten unter Schutzgas . . . . .	47
4.3.2	Untersuchung des atmosphärenabhängigen Verhaltens . . . .	49
4.4	Untersuchung weiterer Schichteigenschaften . . . . .	55
4.4.1	Variation von Schichtanzahl und Präkursorkonzentration . .	55
4.4.2	Untersuchung der Änderung der chemischen Schichteigen- schaften . . . . .	62
4.4.3	Verkapselung mit $\text{ZrO}_2$ . . . . .	64
4.5	Strom-Spannungs-Messungen . . . . .	67
4.5.1	Messungen unter Schutzgasatmosphäre . . . . .	67
4.5.2	Messungen unter Umgebungsbedingungen . . . . .	74
4.6	Zusammenfassung . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Ersatzschaltung für <math>\text{ZrO}_2</math>-Kondensatoren</b>	<b>77</b>
5.1	Ersatzschaltung für die Impedanz unter Schutzgas . . . . .	77
5.2	Ersatzschaltung für die Impedanz unter Einfluss von Feuchtigkeit .	79
5.2.1	$C_1    R_1$ : $\text{ZrO}_2$ und in der Schicht enthaltenes Wasser . . . . .	82
5.2.2	$\text{CPE}_1$ : Diffusionsimpedanz . . . . .	84
5.2.3	$\text{CPE}_2$ : Oberflächenhydroxylgruppen . . . . .	86
5.2.4	$R_2$ : Kontaktwiderstand . . . . .	87
5.2.5	Beurteilung . . . . .	88
5.3	Zusammenfassung . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Transistoren mit <math>\text{ZrO}_2</math> als Gate-Dielektrikum</b>	<b>91</b>
6.1	Transistorcharakterisierung unter Umgebungsbedingungen . . . . .	91
6.1.1	Statische Transistorcharakterisierung . . . . .	92
6.1.2	Dynamische Transistorcharakterisierung . . . . .	95
6.1.3	Bewertung des Transistorverhaltens unter Umgebungsbeding- ungen . . . . .	96
6.2	Transistorcharakterisierung unter dem Einfluss von trockener Luft .	97
6.2.1	Statische Transistorcharakterisierung . . . . .	97
6.2.2	Bewertung des Transistorverhaltens unter trockener Luft . .	102
6.3	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	105
7.2	Ausblick . . . . .	107
<b>Anhang</b>		<b>109</b>
A.1	Messgeschwindigkeit bei Strom-Spannungs-Messung . . . . .	109
A.2	Publikationen über lösungsprozessierte Transistoren mit konventio- nellen Dielektrika . . . . .	110
A.3	Vergleich von Impedanzmessung und Fit . . . . .	114

# Übersicht der verwendeten Abkürzungen

ALD	Atomlagenabscheidung
AMLCD	Aktivmatrix-Flüssigkristall-Anzeige
AMOLED	Aktivmatrix-Anzeige mit organischen Leuchtdioden
C-f	Kapazität-Frequenz
C-V	Kapazität-Spannung
CMOS	Komplementäre Metall-Oxid-Halbleiter
CNT	Kohlenstoffnanoröhren
CPE	Constant Phase Element
FET	Feldeffekttransistor
HDTV	Hochauflösendes Fernsehen
MOSFET	Metall-Oxid-Feldeffekttransistor
NMOS	N-typ-Metall-Oxid-Halbleiter
I-V	Strom-Spannung
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SVGA	Super Video Graphics Array
TFT	Dünnschichttransistor
UV	Ultraviolett
WLI	Weißlichtinterferometrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRR	Röntgenreflektometrie
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Dialuminiumtrioxid
$\text{Al}_2\text{O}_x$	Dialuminiumoxid
$\text{AlO}_x$	Aluminiumoxid
$\text{CF}_4$	Tetrafluorkohlenstoff
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{HfO}_2$	Hafniumdioxid

IGZO	Indium-Gallium-Zink-Oxid
$\text{In}_2\text{O}_3$	Diindiumtrioxid
ITO	Indium-Zinn-Oxid
ITZO	Indium-Zinn-Zink-Oxid
IZO	Indium-Zink-Oxid
$\text{N}_2$	Stickstoff
$\text{O}_2$	Sauerstoff
Si	Silizium
$\text{SiN}_x$	Siliziumnitrid
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
$\text{SnO}_2$	Zinndioxid
ZIZO	Zirkonium-Indium-Zink-Oxid
$\text{ZnO}$	Zinkoxid
$\text{ZrO}_2$	Zirkoniumdioxid
$\text{ZrO}_x$	Zirkoniumoxid
ZTO	Zink-Zinn-Oxid
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Diyttriumtrioxid

# Übersicht der verwendeten Symbole

$A$	Fläche
$A^{**}$	effektive Richardson-Konstante
$C$	Kapazität
$C'_{ox}$	flächenspezifische Oxidkapazität
$C_{LC}$	Flüssigkristallkapazität
$E$	Feldstärke
$E_{BD}$	Durchbruchfeldstärke
$I_{ds}$	Drain-Source-Strom
$I_g$	Gate-Strom
$J$	Stromdichte
$K_n$	NMOS-Verstärkungsfaktor
$L$	Kanallänge
$L_i$	Induktivität
$N$	Anzahl der Pixel-Zeilen in einem Display
$Q$	Ladung
$Q^0$	Konstante des CPE
$R$	Widerstand
$T$	Temperatur
$T_{line}$	Ansteuerzeit für eine Pixel-Zeile in einem Display
$V$	Spannung
$V_{BD}$	Durchbruchspannung
$V_{ds}$	Drain-Source-Spannung
$V_{gs}$	Gate-Source-Spannung
$V_{max}$	maximale Betriebsspannung
$V_{th}$	Schwellspannung
$W$	Kanalweite
$\underline{Z}$	komplexer Wechselstromwiderstand
$\underline{Z}_C$	Impedanz eines Kondensators
$\underline{Z}_L$	Impedanz einer Induktivität
$\underline{Z}_R$	Impedanz eines Widerstands
$\underline{Z}_{CPE}$	Impedanz eines Constant Phase Elements
$\underline{i}(t)$	komplexer Wechselstrom

$\underline{u}(t)$	komplexe Wechselspannung
$d$	Dicke
$f_{frame}$	Bildwiederholfrequenz
$\hbar$	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$j$	imaginäre Einheit
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$m^*$	effektive Masse
$n$	Konstante des CPE
$q$	Elementarladung
$t$	Zeit
$\Delta E_{ac}$	Aktivierungsenergie für Elektronen
$\Delta E_{ai}$	Aktivierungsenergie für Ionen
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$	relative Permittivität
$\mu$	Ladungsträgermobilität
$\omega$	Kreisfrequenz
$\Phi_B$	Höhe der Potentialbarriere
$\varphi$	Phasenwinkel

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung der Auswirkungen von Qualitätsunterschieden in Halbleiter und Dielektrikum anhand von Transferkennlinien . . . . .	2
2.1	Darstellung eines Plattenkondensators . . . . .	6
2.2	Schaltung eines AMLCD-Pixels . . . . .	7
2.3	Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktion eines MOSFET	8
2.4	Schematische Darstellung von drei druckbaren TFT-Strukturen . . . .	10
2.5	Übersicht über die Laborprozesskette . . . . .	11
2.6	Skizze eines quadratischen Substrats mit 9 Transistoren bzw. mit 15 Kondensatoren . . . . .	12
2.7	Aufsicht und Querschnitt der Bauteilstrukturen, die für diese Arbeit hergestellt wurden . . . . .	14
2.8	Bode-Diagramm für die idealen Bauteile Kapazität, Widerstand und Induktivität . . . . .	16
2.9	Vergleich der Impedanz einer Parallelschaltung aus einem Kondensator mit einem hohen Parallelwiderstand und einem niedrigen Parallelwiderstand . . . . .	18
2.10	Beispiel für eine I-V-Messung . . . . .	20
2.11	Beispiel für eine Ausgangs- und Transferkennlinie . . . . .	22
2.12	Einschaltverhalten eines Transistors . . . . .	24
3.1	Schematische Darstellung eines Plattenkondensators auf einem Silizium-Substrat mit nativer $\text{SiO}_2$ -Schicht . . . . .	29
3.2	Grafische Übersicht über Umsetzungsprozesse . . . . .	33
4.1	XPS-Übersichtsspektrum einer $\text{ZrO}_2$ -Schicht . . . . .	44
4.2	Präkursorkonzentrationsabhängige mittlere Schichtdicke einzelner Schichten gemessen per WLI . . . . .	45
4.3	REM-Aufnahmen von der Bruchkante durch $\text{ZrO}_2$ -Schichten auf ITO-Elektroden zur Schichtdickenmessung . . . . .	46
4.4	Impedanz eines Kondensators, gemessen in Argon und aus der Impedanz berechnete Kapazität . . . . .	48
4.5	Ergebnis der Impedanzmessung eines Kondensators, der unter Argon und unter Umgebungsbedingungen gemessen wurde . . . . .	50
4.6	Ergebnisse der Impedanzmessung eines Kondensators im Vakuum mit Stickstoff bzw. Sauerstoff und unter dem Einfluss von Feuchtigkeit . . .	51

4.7	Impedanz eines Kondensators kontinuierlich gemessen in der Flowbox während die Feuchtigkeit fällt und danach konstant niedrig bleibt . . .	53
4.8	Sättigungsverhalten eines Kondensators abhängig von der Abwesenheit oder Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Flowbox . . . . .	54
4.9	Prinzip der Adsorption von Wassermolekülen auf $\text{ZrO}_2$ . . . . .	54
4.10	Bildhafte Darstellung der Reihenschaltung von je einer Kapazität pro aufgebracht Einzel-schicht in einem Kondensator . . . . .	56
4.11	Vergleich zwischen der aus Impedanzmessungen bestimmten Kapazität eines 2-, 3- und 5-lagigen Kondensators . . . . .	56
4.12	Impedanzmessung a) unter Argon und b) unter Umgebungsluft an vier Kondensatoren mit derselben Gesamtschichtdicke, aber verschiedenen Präkursorkonzentrationen sowie entsprechender Schichtanzahl . . . . .	58
4.13	Aus Impedanzmessung berechnete Kapazität für verschiedene Präkursorkonzentrationen . . . . .	59
4.14	REM-Aufnahmen an Bruchkanten durch Schichten hergestellt mit verschiedenen Präkursorkonzentrationen . . . . .	60
4.15	XRR-Messung und Fit an $\text{ZrO}_2$ mit a) 13 Lagen aus 5 wt%-iger Lösung und b) 4 Lagen aus 15 wt%-iger Lösung . . . . .	61
4.16	REM-Aufnahme an der Bruchkante durch eine $\text{ZrO}_2$ -Schicht und schematische Darstellung von Partikeln mit Zwischenräumen . . . . .	62
4.17	Ausschnitt aus je einer XPS-Messungen direkt nach dem Einbringen in ein Vakuumsystem sowie anschließend nach einer thermischen Nachbehandlung von 1 h bei 130 °C . . . . .	63
4.18	Schematische Darstellung der möglichen Lage von Hydroxylgruppen bzw. adsorbierten Wassermolekülen auf Partikeloberflächen und einer poröser Struktur . . . . .	64
4.19	Querschnitt der Bauteilstrukturen eines $\text{ZrO}_2$ -Kondensators mit zusätzlichen $\text{ZrO}_2$ -Schichten auf dem Bauteil als Verkapselung . . . . .	65
4.20	Impedanz eines 5-lagigen Kondensators aus 10 wt%-iger Lösung mit keiner (0), einer (1), zwei (2) und zehn (10) Schichten als Verkapselung a) unter Schutzgas und b) unter Umgebungsatmosphäre . . . . .	66
4.21	I-V-Messungen unter Schutzgas an vier Substraten mit unterschiedlicher Präkursorkonzentration . . . . .	68
4.22	Schottky-Diagramm eines 7-lagigen Kondensators aus 10 wt%-iger Lösung	70
4.23	Poole-Frenkel-Diagramm eines 7-lagigen Kondensators aus 10 wt%-iger Lösung . . . . .	71
4.24	I-V-Messungen bis zu einer Feldstärke von $3 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ an einem 5-lagigen Kondensator mit 10 wt%-iger Lösung durchgeführt bei Temperaturen von 144 °C bis 50 °C . . . . .	72
4.25	I-V-Messungen ab einer Feldstärke von $2,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ an einem 5-lagigen Kondensator mit 10 wt%-iger Lösung durchgeführt bei Temperaturen von 43 °C bis −53 °C . . . . .	72
4.26	Richardson-Dushman-Diagramm, bestimmt aus den Daten in Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 . . . . .	73

4.27	I-V-Messungen unter Umgebungsbedingungen an den in Kapitel 4.4.1 vorgestellten vier Substraten mit unterschiedlicher Schichtanzahl und Präkursorkonzentration . . . . .	75
5.1	Impedanz eines Kondensators nach dem Ausheizen für 10 min bei 130 °C in Argon mit zwei Fits von zwei unterschiedlichen Ersatzschaltungen . . . . .	78
5.2	Ersatzschaltung für das Fitting der Impedanz eines Kondensators unter Einfluss von Feuchtigkeit . . . . .	80
5.3	Vergleich von Impedanzmessung und Fit . . . . .	81
5.4	Fittingergebnis für die Kapazität $C_1$ aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 unter dem Einfluss von trockener Luft . . . . .	82
5.5	Fittingergebnis für den Widerstand $R_1$ aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 unter dem Einfluss von trockener Luft . . . . .	83
5.6	Fittingergebnis für das $CPE_1$ aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 unter dem Einfluss von trockener Luft . . . . .	85
5.7	Fittingergebnis für das $CPE_2$ aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 unter dem Einfluss von trockener Luft . . . . .	86
5.8	Fittingergebnis für den Widerstand $R_2$ aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 unter dem Einfluss von trockener Luft . . . . .	87
6.1	Ausgangs- und Transferkennlinie eines Transistors mit nasschemisch hergestelltem IZO und $ZrO_2$ als Halbleiter und Dielektrikum . . . . .	92
6.2	I-V-Messung an einem Kondensator unter Umgebungsbedingungen mit einer Fläche von $1\text{ mm}^2$ . . . . .	93
6.3	Ausgangskennlinie und Transferkennlinie eines Transistors mit nasschemisch hergestelltem IZO und $ZrO_2$ als Halbleiter und Dielektrikum, gemessen unter Umgebungsbedingungen, im Vergleich mit dem quadratischen Transistormodell . . . . .	94
6.4	Darstellung des normierten Drain-Source-Stroms beim Einschalten . . . . .	96
6.5	Ausgangs- und Transferkennlinie eines Transistors, der zuerst bei ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen wurde und anschließend bei einer reduzierten Luftfeuchtigkeit von unter 3 % . . . . .	98
6.6	Ausgangs- und Transferkennlinie eines Transistors bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 3 % vor und nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei 130 °C . . . . .	99
6.7	Referenzmessung an einem Kondensator mit einer Fläche von $1\text{ mm}^2$ unter Umgebungsbedingungen mit ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit, nach 50 min bei einer Luftfeuchtigkeit unter 3 % und nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei 130 °C bei einer Luftfeuchtigkeit von unter 3 % . . . . .	101
6.8	I-V-Messung an einem Kondensator bei ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 3 % nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei 130 °C . . . . .	101



A.1	Vergleich zweier Durchbruchmessungen mit unterschiedlicher Messgeschwindigkeit . . . . .	109
A.2	Vergleich von Impedanzmessung und Fit . . . . .	114

# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die Umgebungsbedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit für Messungen genutzt wurden, um die Einflüsse der Messatmosphäre auf das elektrische Verhalten des Dielektrikums zu untersuchen	15
2.2	Übersicht über die Leitmechanismen in einem Dielektrikum . . . . .	21
3.1	Literaturübersicht über lösungsbasierte reine $\text{ZrO}_2$ -Dielektrika und deren Umsetzungsprozess, Schichtdicken, Prozessatmosphäre sowie die verwendeten Substrate und Elektroden . . . . .	31
3.2	Literaturübersicht über lösungsbasierte Dielektrika, die $\text{ZrO}_2$ enthalten sowie einige ausgewählte Alternativen ohne $\text{ZrO}_2$ und deren Umsetzungsprozess, Schichtdicken, Prozessatmosphäre, Substrate und Elektroden . . . . .	32
3.3	Literaturübersicht über Messergebnisse an Kondensatorstrukturen mit lösungsprozessierten reinen $\text{ZrO}_2$ -Dielektrika . . . . .	34
3.4	Literaturübersicht über Messergebnisse an Kondensatorstrukturen mit lösungsprozessierten Dielektrika, die $\text{ZrO}_2$ enthalten, sowie einige ausgewählte Alternativen ohne $\text{ZrO}_2$ . . . . .	35
3.5	Literaturübersicht über Messergebnisse an TFTs mit lösungsprozessierten reinen $\text{ZrO}_2$ -Dielektrika . . . . .	38
3.6	Literaturübersicht über Messergebnisse an TFTs mit lösungsprozessierten Dielektrika, die $\text{ZrO}_2$ enthalten . . . . .	39
4.1	Übersicht über die verwendeten präkursorkonzentrationsabhängigen Einzelschichtdicken . . . . .	47
4.2	Übersicht über die verwendeten Präkursorkonzentrationen, die jeweilige Schichtanzahl und die berechnete Gesamtschichtdicke sowie die durchschnittliche relative Permittivität berechnet bei 10 kHz . . . . .	57
4.3	Übersicht über die Leckstromdichte bei $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ und bei $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ sowie die ermittelte Durchbruchfeldstärke . . . . .	67
5.1	Kapazität und relative Permittivität, bestimmt mit drei verschiedenen Methoden . . . . .	79

# 1. Kapitel

## Einleitung

### Inhalt

1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Ziel der Arbeit . . . . .	3
1.3	Gliederung der Arbeit . . . . .	4

### 1.1 Motivation

Der erste publizierte Versuch einen Dünnschichttransistor vollständig zu drucken stammt 1967 von Sihvonen et al. [1]. Inzwischen hat sich die gedruckte Elektronik zu einem weiten Forschungsgebiet entwickelt. Zielgedanke ist hierbei nicht die klassische Siliziumtechnologie zu ersetzen, sondern für einfache Schaltungen mit geringen Performanzansprüchen einen vergleichsweise kostengünstigen Prozess zu ermöglichen. Zwar wurden die Kosten pro Funktion auf Silizium durch die fortschreitende Miniaturisierung immer weiter gesenkt, die Kosten pro Fläche sind aber sehr hoch. Die Größenreduktion von Siliziumchips ist durch Randbedingungen, wie die Kontaktierung, limitiert. Grund für die hohen Kosten pro Fläche sind unter anderem die aufwändigen Vakuumprozesse, die einen bedeutenden Anteil der Produktionskosten ausmachen [2].

Auch ist die Größe der zu beschichtenden Fläche stark eingeschränkt [3]. Ein Druckprozess wird als mögliche kostengünstige Alternative betrachtet, um „low-cost“ Elektronik herzustellen: Er kommt ohne Vakuum aus und bietet die Möglichkeit zur direkten Strukturierung und großflächigen Beschichtung [2]. Lösungsbasierte chemische Schichtherstellungsmethoden werden bereits in der klassischen Siliziumtechnologie vor allem für Schutzschichten oder Isolationsschichten verwendet [4]. Funktionale Materialien, die aus Lösung verarbeitet werden können, bilden auch die Grundlage zur Anwendung von Druckverfahren wie Tiefdruck oder Inkjetdruck.

Für den Einsatz in gedruckter Elektronik werden sowohl organische als auch anorganische Materialien untersucht. Die Ladungsträgermobilität von organischen Halbleitern ist beschränkt und wird von anorganischen Halbleitern in der Regel

übertroffen [5]. Die erforderlichen Prozesstemperaturen für die Herstellung anorganischer Schichten sind in der Regel deutlich höher als für organische Schichten. Dieser Aspekt ist vor allem von entscheidender Bedeutung, wenn Kunststoff- und Glassubstrate eingesetzt werden sollen. Reduzierte Prozesstemperaturen haben bei anorganischen Materialien jedoch eine schlechtere Filmqualität zur Folge, die zu einer verschlechterten Performanz führt [6]. Generell wurde deutlich weniger im Bereich der anorganischen Materialien geforscht als im Bereich der organischen [2].

Transparente anorganische Halbleiter wie Indiumzinkoxid (IZO) wurden intensiv untersucht, Arbeiten, die sich mit Dielektrika beschäftigen, gibt es aber erheblich weniger [2]. Dabei hat das Dielektrikum einen starken Einfluss auf die Funktion eines Transistors [2]. Abbildung 1.1 zeigt anhand der Transferkennlinie eines Transistors beispielhaft die wesentlichen Auswirkungen von Qualitätsschwankungen im Halbleiter und im Dielektrikum. Ein qualitativ minderwertiger Halbleiter führt in der Regel zu einer geringeren Performanz, was durch ein geeignetes Schaltungsdesign toleriert werden kann. Ein undichtes Dielektrikum hingegen beeinträchtigt die grundsätzliche Funktionalität und hat im schlimmsten Fall einen Kurzschluss zur Folge. Somit ist die Dichtigkeit eine funktionskritische Eigenschaft. Die Entwicklung eines dichten Dielektrikums stellt eine sehr wichtige Grundvoraussetzung für einen vollständig gedruckten Transistor dar.

High-k Dielektrika sind für Druckprozesse von besonderem Interesse. Sie bieten den Vorteil Feldeffekttransistoren mit höherer Gate-Isolationsschichtdicke herstellen zu können, ohne die Funktionalität zu beeinträchtigen [7]. Die Kapazitätsdichte fällt bei gleichbleibender Schichtdicke höher aus als bei low-k Dielektrika wie beispielsweise  $\text{SiO}_2$ . Sie kann eine größere Grenzflächenzustandsdichte kompensieren und wirkt sich vorteilhaft auf das Schaltverhalten von Transistoren aus [8]. Des

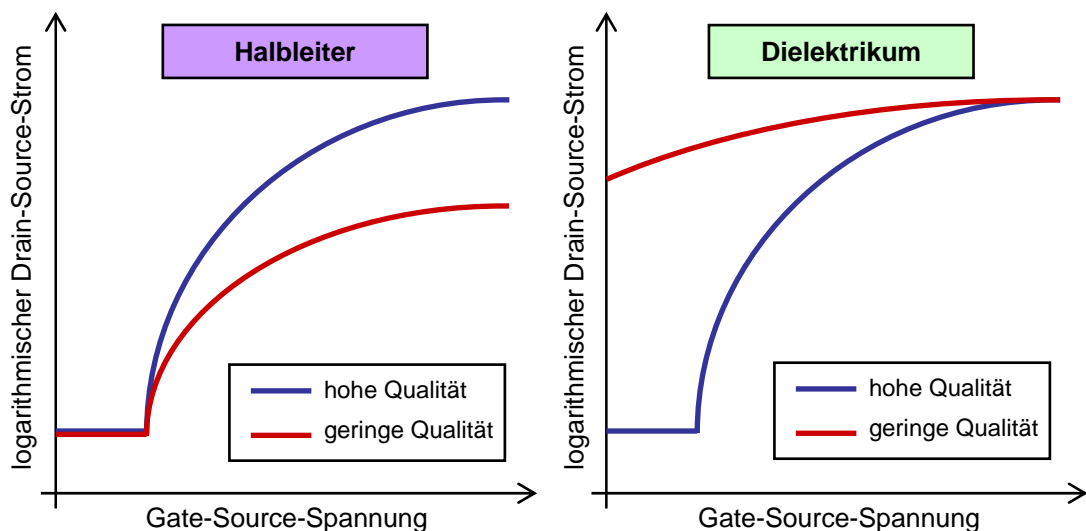


Abbildung 1.1: Darstellung der Auswirkungen von Qualitätsunterschieden in Halbleiter und Dielektrikum anhand von Transferkennlinien.

Weiteren eignen sich dicke Schichten für den Druckprozess besser, da hierdurch geringe Schichtdickenschwankungen prozentual einen deutlich geringeren Einfluss haben, als dies bei dünnen Schichten der Fall ist. In einer gedruckten Schicht sind Defekte nicht vollständig zu vermeiden. Die Verwendung größerer Schichtdicken kann dazu beitragen, die Auswirkungen dieser Defekte zu reduzieren.

Dielektrika werden jedoch nicht nur als Gate-Dielektrikum im Transistor benötigt, sondern auch für Kondensatoren. Beispielsweise werden in Aktivmatrix-Flüssigkristall-Anzeigen (AMLCD) Kondensatoren als Speicherkapazitäten eingesetzt. Für diesen Anwendungszweck muss ein dichtes Dielektrikum ebenfalls gewährleistet sein, um die Leckströme gering zu halten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) als Material für ein gedrucktes Dielektrikum ausgewählt und untersucht. Aufgrund seiner hohen relativen Permittivität (ca. 20 [9] bis 25 [8] für monoklines und ca. 20 bis 22 für amorphes [10]  $\text{ZrO}_2$ ) ist es für die Reduktion der Strukturgrößen in der klassischen Siliziumtechnologie interessant und wird deshalb als vielversprechende Alternative zu  $\text{SiO}_2$  gehandelt. In CMOS-Applikationen wird es bereits eingesetzt [10].

Die Dielektrikaschichten werden in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines  $\text{ZrO}_2$ -Präkursors erzeugt. Die Entwicklung eines sogenannten Präkursors ist eine Option, um das Drucken anorganischer Schichten zu ermöglichen, was an sich schon eine Herausforderung darstellt [11, 6].

Einer der entscheidenden Faktoren für einen kostengünstigen Druckprozess von Elektronik ist der Verzicht auf Vakuumprozesse. Damit müssen aber Einflüsse durch die Atmosphäre berücksichtigt werden. High-k Dielektrika sind in der Regel hygroskopisch [12].  $\text{ZrO}_2$ -Oberflächen adsorbieren mehr Feuchtigkeit und binden sie stärker als z.B.  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen [13]. Feuchtigkeit ist omnipräsent, schwer zu vermeiden und auch in der klassischen Siliziumtechnologie als Störgröße bekannt [13]. Sie kann beispielsweise zu einer Degradierung des Gate-Dielektrikums im Transistor führen und damit die Performanz des gesamten Bauteils beeinträchtigen. Trotzdem wird der möglichen Beeinträchtigung durch Umgebungsbedingungen bei der aktuellen Forschung im Bereich der gedruckten anorganischen Dielektrika kaum Aufmerksamkeit gewidmet. In den meisten Publikationen werden keine Informationen hinsichtlich der Prozess- sowie der Messatmosphäre angegeben. Insbesondere da Auswirkungen von Feuchtigkeit auf Dielektrika grundsätzlich bekannt sind, fehlt eine entsprechende Untersuchung und Diskussion. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb mit der Charakterisierung des lösungsprozessierten high-k Dielektrikums  $\text{ZrO}_2$  für den Einsatz in gedruckten Schaltungen besonders im Hinblick auf Einflüsse der Atmosphäre und analysiert den Einfluss von Luftfeuchtigkeit.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von dünnen Schichten aus lösungsprozessiertem  $\text{ZrO}_2$  hinsichtlich ihrer Eignung als Dielektrikum für gedruckte Kondensatoren.

satoren und Transistoren. Anhand des Bauteils Kondensator sollen die Einflussfaktoren auf die Performanz des Dielektrikums identifiziert werden. Basierend auf diesen Ergebnissen soll anschließend eine Ersatzschaltung für das Impedanzverhalten des Dielektrikums gefunden werden, welche die wesentlichen Einflussfaktoren abbildet. Zuletzt soll eine Machbarkeitsstudie dazu dienen, den Einsatz von lössungsprozessiertem  $\text{ZrO}_2$  im Transistor zu untersuchen und die Übertragbarkeit der am Kondensator beobachteten Effekte zu überprüfen.

## 1.3 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einer Beschreibung der Bauteile Kondensator und Transistor. In der Elektrotechnik sind dies die beiden wichtigsten Schaltungselemente, in denen ein Dielektrikum zum Einsatz kommt. Der Herstellungsprozess, für die in dieser Arbeit verwendeten Bauteile, wird anschließend vorgestellt. Danach folgt eine Erläuterung der Methoden, die zur Charakterisierung eingesetzt wurden, aufgeteilt in elektrische und nichtelektrische Verfahren. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf den elektrischen Charakterisierungsmethoden.

In Kapitel 3 werden zuerst Bewertungskriterien für Dielektrika vorgestellt. Anschließend wird ein Literaturüberblick über Arbeiten gegeben, die sich mit lössungsprozessierten Dielektrika auf Basis von  $\text{ZrO}_2$  und alternativen anorganischen Dielektrika für den Einsatz in gedruckter Elektronik beschäftigen.

Kapitel 4 beinhaltet die Charakterisierung von  $\text{ZrO}_2$ -Schichten und -Kondensatoren. Zuerst werden hier die chemische Zusammensetzung des Dielektrikums und die Schichtdickenmessung behandelt. Anschließend folgt die elektrische Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie unter dem Einfluss von Schutzgas und anderen Atmosphären. Danach wird die Untersuchung der weiteren Schichteigenschaften der hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten behandelt. Im Anschluss folgt eine Versuchsbeschreibung, bei der  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren mit  $\text{ZrO}_2$  verkapselt werden. Im letzten Abschnitt beinhaltet das Kapitel Ergebnisse von Strom-Spannungsmessungen an  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren unter Schutzgas und Umgebungsbedingungen, die auch die Analyse der dominanten Leitmechanismen umfassen.

In Kapitel 5 wird zuerst eine Ersatzschaltung für die Impedanz unter Schutzgas gezeigt und anschließend ein Modell vorgestellt, das den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Bauteil abbildet. Die einzelnen Komponenten dieser Ersatzschaltung werden diskutiert und die Validität des Modells überprüft.

Kapitel 6 behandelt die Charakterisierung von Transistoren mit  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum unter Umgebungsbedingungen und unter dem Einfluss von trockener Luft. Neben der statischen Transistorcharakterisierung wird unter Umgebungsbedingungen auch die dynamische Transistorcharakterisierung durchgeführt.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick über mögliche Folgearbeiten.

# 2. Kapitel

## Grundlagen

### Inhalt

2.1	Bauteilbeschreibung eines Kondensators . . . . .	5
2.2	Bauteilbeschreibung eines Feldeffekttransistors . . . . .	7
2.3	Herstellungsprozess . . . . .	10
2.3.1	Metalloxidpräkursor . . . . .	10
2.3.2	Substrat- und Elektrodenbeschreibung . . . . .	11
2.3.3	Rotationsbeschichtung . . . . .	13
2.3.4	Kalzinierung . . . . .	13
2.4	Charakterisierung . . . . .	14
2.4.1	Elektrische Kondensatorcharakterisierung . . . . .	14
2.4.2	Elektrische Transistorcharakterisierung . . . . .	22
2.4.3	Nichtelektrische Schichtcharakterisierung . . . . .	24

Das folgende Kapitel beschreibt zum einen die zur Charakterisierung des Dielektrikums verwendeten Bauteile und deren Herstellungsprozesse. Zum anderen werden hier die Grundlagen der genutzten Messtechnik aufgeführt.

Zu Beginn wird die grundlegende Funktion von Kondensator und Feldeffekttransistor beschrieben, gefolgt von den einzelnen Herstellungsschritten für diese Bauteile. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Charakterisierungsmethoden, unterteilt in elektrische - für Kondensator und Transistor - und nichtelektrische für die Schichtuntersuchung.

### 2.1 Bauteilbeschreibung eines Kondensators

Der Kondensator ist eine passive elektrische Komponente, die zum Speichern von elektrischer Ladung bzw. Energie genutzt wird. Die einfachste Form ist der sogenannte Plattenkondensator. Er besteht, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, aus zwei leitfähigen Platten mit der Fläche  $A$ , zwischen denen sich ein Dielektrikum mit der Dicke  $d$  befindet. Die beiden Platten bilden die Elektroden des Kondensators.

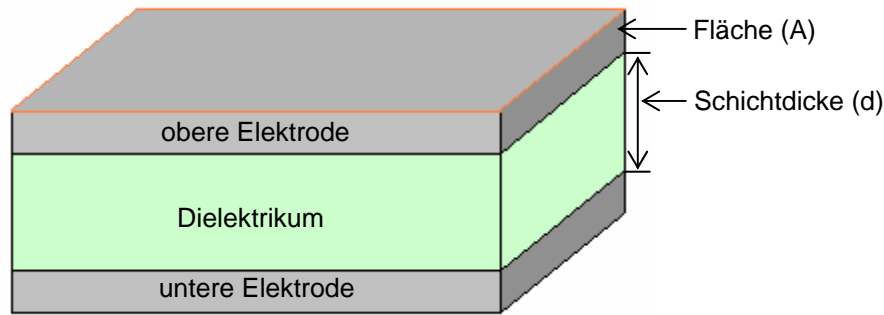


Abbildung 2.1: Darstellung eines Plattenkondensators.

Die Kapazität  $C$  eines Kondensators ist definiert als die Menge an Ladung  $Q$ , die abhängig von der anliegenden Spannung  $V$  gespeichert werden kann:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Sie wird in der Einheit Farad ( $F = \frac{As}{V}$ ) angegeben und ist eine Funktion der relativen Permittivität  $\epsilon_r$ :

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

$\epsilon_0$  ist dabei die Vakuumpermittivität,  $A$  die Fläche der Elektroden und  $d$  die Schichtdicke des Dielektrikums (siehe Abbildung 2.1). Die relative Permittivität oder auch relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , ist ein Materialparameter. Er gibt Aufschluss über das Verhältnis der Materialpermittivität zur Vakuumpermittivität und ist daher ein einheitenloser Faktor. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Konstante, die relative Dielektrizitätskonstante kann aber auch von der zeitlichen Änderung oder Ausrichtung des anliegenden elektrischen Feldes abhängen und komplex werden.

Zwei weitere wichtige Parameter für Kondensatoren sind die Durchbruchfeldstärke sowie die Leckstromdichte. Erstere gibt an, ab welcher Feldstärke es zu einem elektrischen Durchbruch durch das Dielektrikum kommt, bei dem das Bauteil seine isolierenden Eigenschaften verliert. Letzterer ist wichtig um die Dichtigkeit des Dielektrikums zu beurteilen. In einem idealen Kondensator fließt kein Leckstrom, reale Bauteile sind jedoch immer leckstrombehaftet [14]. Um die Leistungsverluste in einer Schaltung möglichst gering zu halten, muss der Leckstrom möglichst gering sein. Eine detaillierte Bauteilbeschreibung findet sich beispielsweise in [14, 15, 8].

Eingesetzt werden Kondensatoren zum Beispiel in Aktivmatrix-Flüssigkristall-Anzeigen (AMLCD) [16, 17] oder in Aktivmatrix-Anzeigen mit organischen Leuchtdioden (AMOLEDs) [18, 19]. Die klassische Schaltung eines AMLCD-Pixels ist in



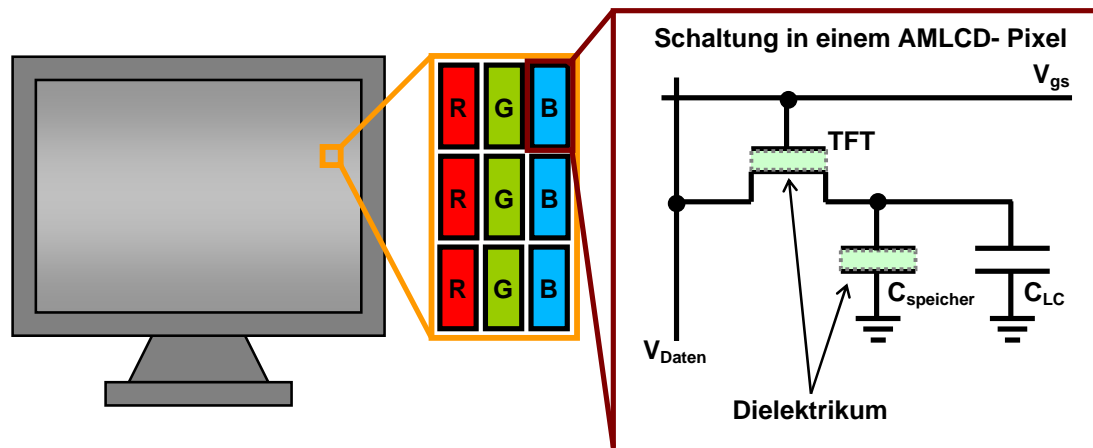


Abbildung 2.2: Schaltung in einem AMLCD-Pixels.

Abbildung 2.2 dargestellt und wird beispielsweise von Lechner et al. [16] vorgestellt. Zwei der drei dort gezeigten Bauteile bestehen unter anderem aus einem Dielektrikum: die Speicherkapazität ( $C_{\text{speicher}}$ ) und der Dünnschichttransistor (TFT). Die dritte Komponente in der Schaltung ist die Flüssigkristall-Kapazität  $C_{LC}$ . Sie wird wie die Speicherkapazität über den Transistor, der hier nur als Schalter funktioniert, geladen oder entladen.

## 2.2 Bauteilbeschreibung eines Feldeffekttransistors

Bei einem Feldeffekttransistor (FET) handelt es sich im Gegensatz zum Kondensator um eine aktive elektrische Komponente. Er besteht aus den drei Materialgruppen Halbleiter, Leiter und Dielektrikum und verfügt über die drei Anschlüsse Source, Drain und Gate. Über den Gate-Kontakt kann der Stromfluss zwischen Drain und Source gesteuert werden.

Abbildung 2.3 zeigt einen klassischen selbstsperrenden n-typ Metall-Oxid-Feldeffekttransistor (MOSFET) und dessen Verhalten abhängig von der angelegten Spannung: Solange zwischen dem Gate- und Source-Kontakt keine Spannung angelegt ist, findet kein Stromfluss zwischen dem Source- und dem Drain-Kontakt statt (Abbildung 2.3 a)). Wird die Spannung  $V_{gs}$  zwischen Gate und Source erhöht, steigt an der Grenzschicht zum Dielektrikum die Dichte der Minoritätsladungsträger im Halbleiter. Durch Rekombination von Minoritäts- und Majoritätsladungsträgern entsteht eine Verarmungszone (siehe Abbildung 2.3 b)).

Überschreitet die Gate-Source-Spannung die Schwellspannung  $V_{th}$ , überwiegt die Minoritätsladungsträgerdichte, es bildet sich ein leitfähiger Kanal zwischen dem Source- und dem Drain-Gebiet. Wenn eine Drain-Source-Spannung  $V_{ds}$  größer als

0 V anliegt, fließt ein von ihr linear abhängiger Strom  $I_{ds}$  (siehe Abbildung 2.3 c)). Wird  $V_{ds}$  weiter erhöht, kommt es zu einer Abschnürung des Kanals am Drain-Kontakt sobald die Spannung zwischen Gate und Drain die Schwellspannung unterschreitet (siehe Abbildung 2.3 d)). Steigt die Drain-Source-Spannung weiter, verschiebt sich dieser Abschnürpunkt weiter in Richtung Source-Kontakt. Der Drain-Source-Strom bleibt hierbei weitestgehend konstant.

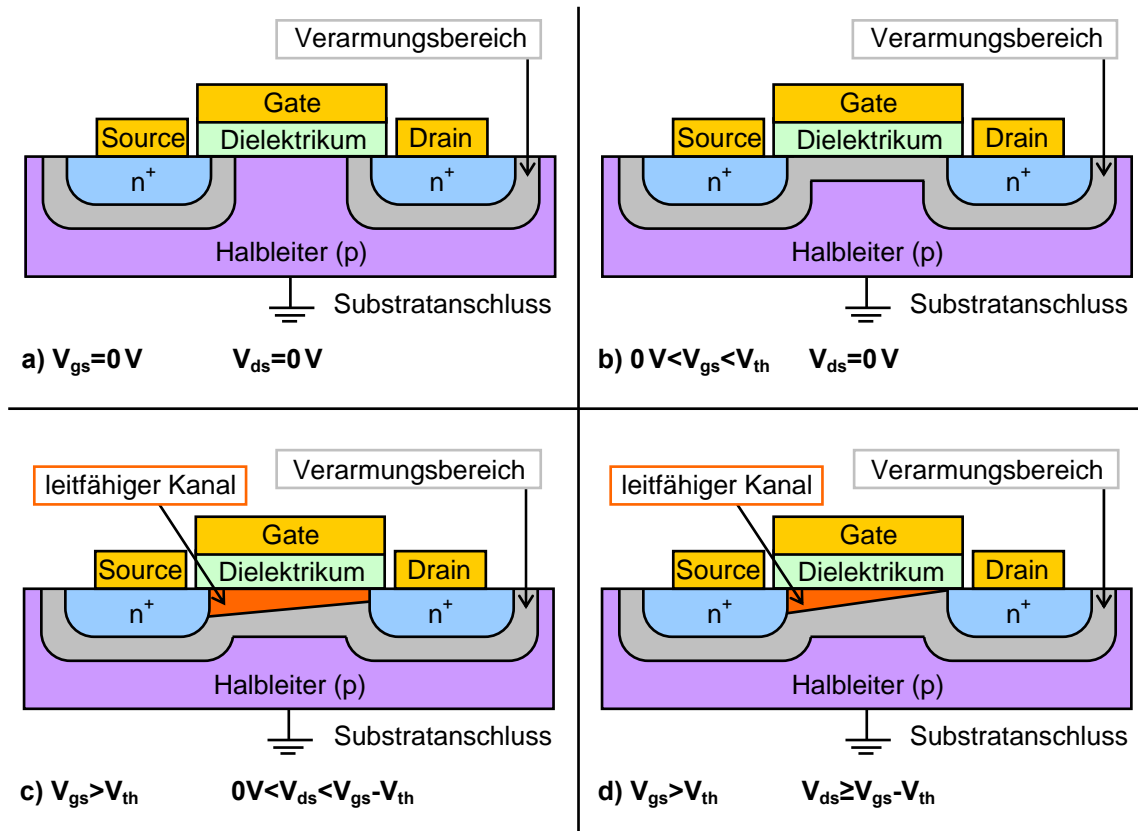


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktion eines MOSFET: a) der Transistor sperrt, b) durch das Anlegen einer Gate-Source-Spannung entsteht eine Verarmungszone im Halbleiter, c) übersteigt die Gate-Source-Spannung die Schwellspannung  $V_{th}$  entsteht ein leitfähiger Kanal, d) sobald die Drain-Source-Spannung die Gate-Source-Spannung abzüglich der Schwellspannung überschreitet, wird der Kanal am Drain abgeschnürt. Mit steigender Drain-Source-Spannung verschiebt sich der Abschnürpunkt in Richtung Source.

Eines der bekanntesten Modelle für die Charakteristik eines Transistors ist das sogenannte quadratische Modell, das beispielsweise in [20] beschrieben wird. Nach diesem Modell ist der Drain-Source-Strom definiert mit:

$$I_{ds} = \begin{cases} 0 & \text{für } V_{gs} < V_{th} \\ K_n \cdot (V_{gs} - V_{th} - \frac{V_{ds}}{2}) & \text{für } V_{gs} > V_{th}, V_{ds} < V_{gs} - V_{th} \\ \frac{K_n}{2} \cdot (V_{gs} - V_{th})^2 & \text{für } V_{gs} > V_{th}, V_{ds} > V_{gs} - V_{th} \end{cases} \quad (2.3)$$

Neben der angelegten Spannung findet sich in der Gleichung 2.3 noch der Parameter  $K_n$ . Dies ist der sogenannte NMOS-Verstärkungsfaktor, der definiert ist mit:

$$K_n = \mu_n \cdot C'_{ox} \cdot \left( \frac{W}{L} \right) \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\mu$  die Ladungsträgermobilität im Halbleiter,  $L$  die Kanallänge des Transistors,  $W$  die Kanalweite sowie  $C'_{ox}$  die flächenspezifische Oxidkapazität. Diese ist definiert mit:

$$C'_{ox} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} \quad (2.5)$$

Die Performanz eines FETs wird hauptsächlich durch seine Geometrie sowie die beiden Komponenten Halbleiter und Dielektrikum bestimmt. Die Ladungsträgermobilität  $\mu$  gibt an, wie schnell sich ein Ladungsträger abhängig vom elektrischen Feld im Halbleiter bewegen kann. Für die Stärke des elektrischen Feldes selbst ist die flächenspezifische Oxidkapazität  $C'_{ox}$  des Dielektrikums von Bedeutung. Beide Parameter haben einen unmittelbaren Einfluss auf den Stromfluss zwischen Drain und Source (siehe Gleichung 2.4). Für die Zuverlässigkeit von Transistoren ist die Dichtigkeit des Dielektrikums entscheidend. Im schlimmsten Fall, wenn der Leckstrom  $I_g$  zu hoch ist, kommt es zu einem Kurzschluss und das Bauteil verliert seine Funktion.

Nach Gleichung 2.3 sind drei Betriebsbereiche für den Transistor definiert:

- ⇒ Sperrbereich: zwischen Drain und Source kann kein Strom fließen, wie in Abbildung 2.3 a) und b) dargestellt.
- ⇒ Linearer Bereich: der Drain-Source-Strom steigt mit zunehmender Drain-Source-Spannung linear an, das Verhalten des Transistors entspricht Abbildung 2.3 c).
- ⇒ Sättigungsbereich: durch die Abschnürung des Kanals (siehe Abbildung 2.3 d)) sättigt der Stromfluss zwischen Drain und Source.

Eine ausführliche Diskussion des Bauteils kann in [21, 8] nachgelesen werden.

Eine Spezialform des FET ist der sogenannte Dünnschichttransistor (TFT), der aus dünnen Schichten besteht und deshalb für die Herstellung mittels Druckverfahren

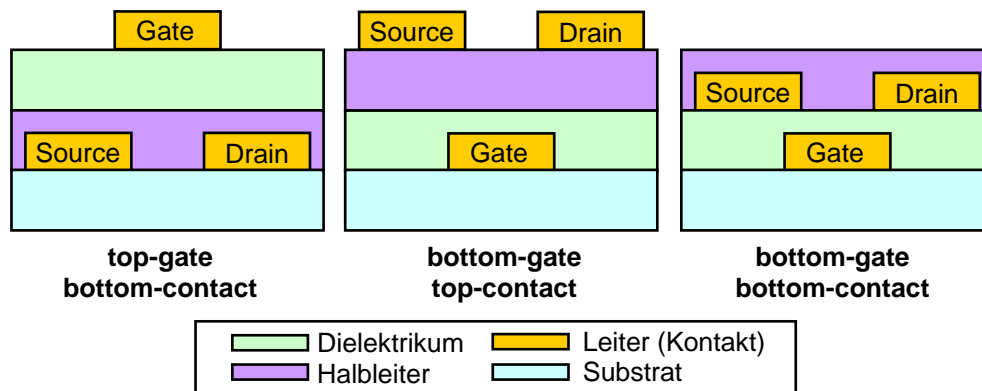


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von drei druckbaren TFT-Strukturen. Die Benennung dieser Strukturen erfolgt anhand der Kontaktplatzierung.

geeignet ist. Abbildung 2.4 zeigt drei mögliche Strukturen dieses Bauteils. Bei der so genannten „top-gate bottom-contact“-Struktur (tgbc) befindet sich das Dielektrikum über dem Halbleiter. Der Source- und der Drain-Kontakt sind direkt auf dem Substrat platziert und der Gate-Kontakt auf der Oberfläche des Bauteils. Bei der „bottom-gate top-contact“- und der „bottom-gate bottom-contact“-Struktur (bgtc, bgbc) wird der Halbleiter über dem Dielektrikum aufgebracht. Bei beiden befindet sich der Gate-Kontakt auf dem Substrat. Sie unterscheiden sich jedoch in der Platzierung des Source- und Drain-Kontaktes. Die Funktion des Dünnschichttransistors (TFT) beruht prinzipiell auf den gleichen Prinzipien wie beim MOSFET. Da der wesentliche Unterschied den Halbleiter und die Kontakte betrifft und diese Arbeit das Dielektrikum behandelt, soll hierauf nicht weiter eingegangen werden. Details zum TFT finden sich zum Beispiel in [8].

Eingesetzt werden kann ein Transistor beispielsweise als Schalter, wie bereits Abbildung 2.2 in Kapitel 2.1 gezeigt, oder als Verstärker.

## 2.3 Herstellungsprozess

In den folgenden Abschnitten findet sich eine Beschreibung des Herstellungsprozesses von aus Lösung prozessierten Kondensatoren sowie TFTs, wie sie im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden.

Die hier beschriebenen Prozesse bilden die Grundlage für alle in dieser Arbeit untersuchten Bauteile. Eine Übersicht über alle Prozessschritte, die zur Herstellung des zu charakterisierenden Bauteils notwendig sind, ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

### 2.3.1 Metalloxidpräkursor

Zur Aufbringung per Druckverfahren müssen die zu druckenden Materialien meist in Lösung zur Verfügung stehen. Dies kann mit Hilfe chemischer Modifikation rea-

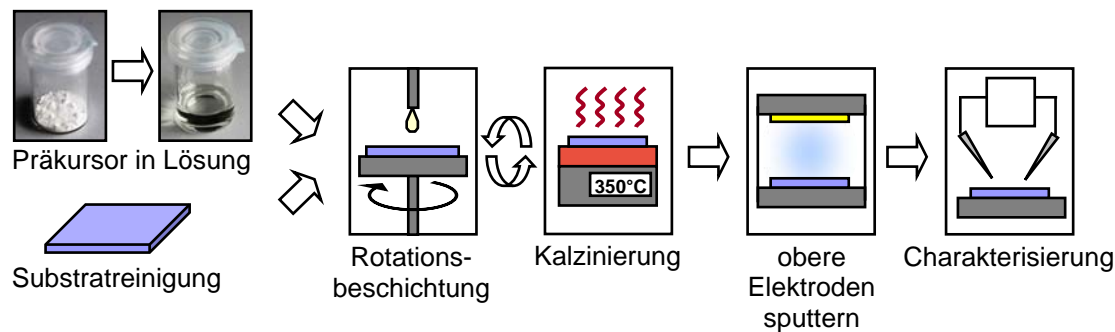


Abbildung 2.5: Übersicht über die Laborprozesskette.

liert werden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Dielektrikum und Halbleiter handelt es sich um Metalloxidpräkursoren, die von der Merck Patent GmbH patentiert wurden [22, 23]. Diese sogenannten Single-Source-Präkursoren benötigen für die Umwandlung von Präkursor zur Metalloxidschicht keine weiteren chemischen Komponenten. Eine ausführliche Beschreibung des  $\text{ZrO}_2$ -Präkursors findet sich bei Schneider et al. [24].

Um die Lösungen herzustellen, wurde der jeweilige Präkursor in 2-Methoxyethanol gelöst. Die gewünschte Konzentration wurde hierbei über die Gewichtsverhältnisse eingestellt. Neben dem zu charakterisierenden  $\text{ZrO}_2$  wurde IZO als Halbleitermaterial ausgewählt. Eine ausführliche Untersuchung und Optimierung dieses Halbleiters findet sich bei Walker et al. [25, 26] und Häming et al. [27]. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Konzentration von 1,5 % bei einem Mischungsverhältnis von drei Teilen Indium zu zwei Teilen Zink verwendet. Die Variation der Präkursorkonzentration des  $\text{ZrO}_2$  ist Bestandteil dieser Arbeit und wird in Kapitel 4 diskutiert. Die Angabe der Konzentration erfolgt in Gewichtsprozent (wt%). Beispielsweise steht 10 wt%-ige  $\text{ZrO}_2$ -Lösung für eine Lösung, die aus 10 wt%  $\text{ZrO}_2$  und aus 90 wt% 2-Methoxyethanol besteht.

### 2.3.2 Substrat- und Elektrodenbeschreibung

Als Substrat für Kondensatoren sowie für TFTs diente von Merck zur Verfügung gestelltes ITO-Glas. Es zeichnet sich durch eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aus. ITO ist ein transparenter metalloxidischer Leiter, der ebenfalls aus Lösung hergestellt werden kann und sich damit aus Materialsicht für einen vollständig lösungsprozessierten bzw. gedruckten transparenten TFT eignet.

Die Substrate mit den Elektrodenstrukturen werden in Abbildung 2.6 gezeigt. Sie wurden für alle Kondensatoren und Transistoren dieser Arbeit verwendet. Die Transistor-Substrate sind geeignet um „top-gate bottom-contact“-Strukturen (siehe Kapitel 2.2) herzustellen. Untersucht wurden im Rahmen dieser Arbeit Transistoren mit einer Kanallänge von 50  $\mu\text{m}$  und einer Kanalweite von 2 mm. Kondensatoren standen mit einer Fläche von 250  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$ , 750  $\mu\text{m}$  x 750  $\mu\text{m}$  und 1000  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$  zur Verfügung.

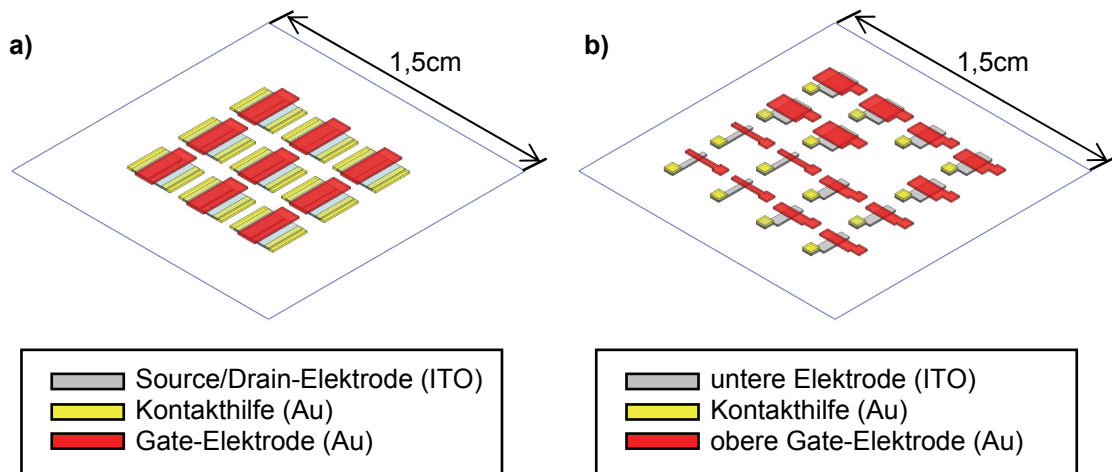


Abbildung 2.6: Skizze eines quadratischen Substrats mit a) 9 Transistoren: Source- und Drain-Elektrode befinden sich direkt auf dem Substrat und sind grau dargestellt, die Kontakthilfe für Source und Drain ist gelb dargestellt und die Gate-Elektrode rot. b) 15 Kondensatoren: Die untere Elektrode befindet sich ebenfalls direkt auf dem Substrat und ist grau dargestellt, die Kontakthilfe gelb und die obere Elektrode rot. Nicht eingezeichnet sind bei beiden Substraten die Dielektrikaschicht sowie bei a) die Halbleiterschicht, die sich zwischen der Kontakthilfe auf der ITO-Elektrode (grau/gelb) und der Gold-Elektrode (rot) befinden.

Die untere Elektrode aus 140 nm dickem ITO ist in Abbildung 2.6 a) und b) grau dargestellt und ist Bestandteil der vorstrukturierten Substrate\*. Da es sich bei ITO um einen transparenten Leiter handelt, wurde mit einer Schattenmaske auf alle Substrate eine Kontakthilfe (gelb dargestellt in Abbildung 2.6) aus 30 nm Gold aufgesputtert (Cressington 208HR High Resolution Sputter Coater). Sie befindet sich außerhalb des aktiven Bauteilbereichs, so dass sie das elektrische Verhalten nicht beeinflusst.

Nach der Herstellung der Dielektrika- und Halbleiterschichten, das in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 beschrieben wird, erfolgte sowohl für Kondensatoren als auch für Transistoren als letzter Prozessschritt ein zweiter Sputterprozess. Bei diesem wurden 40 nm Gold für die jeweils obere Elektrode mittels einer weiteren Schattenmaske auf die Schichten aufgebracht. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 2.6 rot dargestellt.

Neben den vorgestellten Substraten aus ITO-Glas wurden Substrate aus Silizium für die Herstellung von Transistoren für Referenzmessungen mit  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum statt  $\text{ZrO}_2$  verwendet. Es handelt sich hierbei um vorgefertigte End-of-line Standard Substrate vom Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme mit einer „bottom-gate bottom-contact“-Struktur (siehe Abbildung 2.4) und 90 nm- $\text{SiO}_2$  als

\*Die Vorstrukturierung erfolgte per Ätzprozess bei der Präzisionsoptik Gera GmbH [28].

Dielektrikum. Um Transistoren herzustellen musste hier lediglich der Halbleiter IZO nach dem beschriebenen Prozess ergänzt werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Substrate findet sich in [29].

### 2.3.3 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung wird auf das zu beschichtende Substrat die Lösung aufgetropft und anschließend per Rotation verteilt, die überschüssige Menge wird dabei abgeschleudert. Beschrieben wird diese Methode im Kontext von lösungsprozessierten anorganischen Materialien beispielsweise in [30]. Für die Herstellung von Kondensatoren und Transistoren wurde mit einer Pipette eine Lösungsmittelmenge von 40  $\mu\text{L}$  aufgetropft und mithilfe eines Precision Spin Coater KW-4 von SPI Supplies rotationsbeschichtet. Sowohl dieser Prozessschritt als auch die nachfolgende Kalzinierung (Kapitel 2.3.4) der Schichten fand unter partikelarmer Umgebungsluft in einer Flowbox (HeraSafe KS) statt. Die Rotationsgeschwindigkeit für das Dielektrikum betrug 1500 rpm für 30 s und für den Halbleiter 2500 rpm für 30 s.

Ein wichtiger Faktor, der beim Rotationsbeschichtungsprozess und der anschließenden Kalzinierung der Schichten berücksichtigt werden muss, ist die Umgebungsluftfeuchtigkeit. Eine zu hohe Luftfeuchtigkeit führt dazu, dass der gelöste Stoff ausfällt, was die Funktionalität beeinträchtigt. Beobachtet werden konnte dieser Effekt an den genutzten Materialien bei einer relativen Luftfeuchtigkeit über 40 %. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bauteile wurden bei geringerer Luftfeuchtigkeit hergestellt.

Die durch Rotationsbeschichtung entstehenden Schichten zeichnen sich durch ihre Reproduzierbarkeit aus und sind sehr gleichmäßig. Das Drucken von funktionalen Materialien birgt viele Herausforderungen [31]. Die Möglichkeit die hier untersuchten Materialien mittels Tiefdruck aufzubringen, wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft. Ein deutlicher Unterschied bezüglich der elektrischen Charakteristik konnte nicht festgestellt werden. Die Erkenntnisse aus Untersuchungen an per Rotationsbeschichtung hergestellten Schichten werden daher als grundlegend übertragbar angenommen.

### 2.3.4 Kalzinierung

Für die Umsetzung des Präkursors zum Metalloxid wurde direkt nach der Rotationsbeschichtung ein Kalzinierungsschritt bei 350 °C auf einer Heizplatte (VWR 7x7 CER HOTPLATE 230V Pro) durchgeführt. Ab 400 °C weisen lösungsprozessierte Zirkoniumoxidschichten kristalline Anteile auf [32], was für Dielektrika nicht erwünscht ist [8]. Das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse, die sich in der Publikation über den genutzten  $\text{ZrO}_2$ -Präkursor für Zirkoniumoxidschichten von Schneider et al. [24] befindet, zeigt ab etwa 300 °C bis 400 °C nur noch einen sehr geringen Massenverlust. Die Umsetzung ist damit in diesem Temperaturbereich abgeschlossen.

Jede  $\text{ZrO}_2$ -Schicht wurde für 1 min auf einer Heizplatte kalziniert. Nach ca. 30 s Abkühlzeit wurden anschließend weitere Schichten nach demselben Prinzip aufgebracht und prozessiert. Vor dem Aufputtern der oberen Elektrode folgte ein letzter Kalzinierungsschritt bei  $350^\circ\text{C}$  für 5 min auf der Heizplatte.

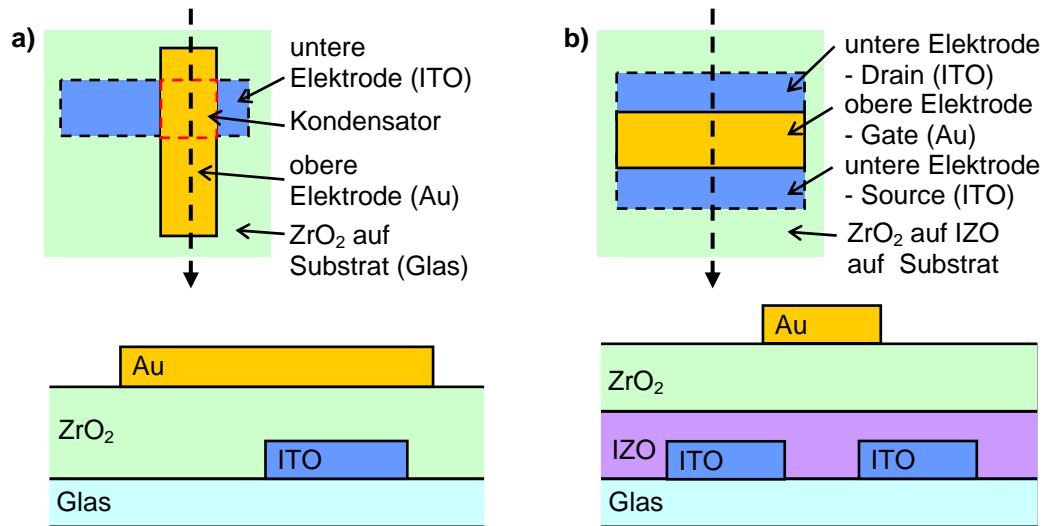


Abbildung 2.7: Aufsicht und Querschnitt der Bauteilstrukturen, die für diese Arbeit hergestellt wurden: a) Kondensator und b) Transistor.

Um Transistoren herzustellen wurde vor der Prozessierung des Dielektrikums noch die Halbleiterschicht, bestehend aus IZO, per Rotationsbeschichtung aufgebracht und je Schicht für 4 min bei  $350^\circ\text{C}$  kalziniert. Eine Prinzipskizze der Aufsicht und des Querschnitts durch die Schichtstruktur beider Bauteile, wie sie in dieser Arbeit mit den beschriebenen Prozessen hergestellt wurden, findet sich in Abbildung 2.7. Der Kondensator ist durch den überlappenden Bereich der beiden Elektroden gegeben.

## 2.4 Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Messmethoden eingesetzt um die elektrischen Eigenschaften der Bauteile sowie Eigenschaften der Schichten zu analysieren. In den folgenden Unterkapiteln findet sich eine grundlegende Beschreibung, die zum einen die elektrische Charakterisierung von Kondensatoren und Transistoren sowie zum anderen die spektroskopischen Methoden zur Schichtuntersuchung umfasst.

### 2.4.1 Elektrische Kondensatorcharakterisierung

Das Dielektrikum wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich mit einer Kondensatorstruktur untersucht. Um den Einfluss verschiedener Umgebungsfaktoren



zu analysieren, fanden Messungen unter verschiedenen Bedingungen statt. Eine Übersicht ist in Tabelle 2.1 zu finden. Unabhängig von den Umgebungsbedingungen wurden die Messungen immer bei Raumtemperatur durchgeführt, sofern nicht explizit etwas anderes aufgeführt wird.

Bedingung	Atmosphäre	Messung
a)	Schutzatmosphäre in einer Glovebox	- nach 10 min bei 130 °C (Argon, O <sub>2</sub> <0,5 ppm, H <sub>2</sub> O <0,5 ppm)
b)	Umgebungsbedingungen	- an Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 20 %-30 %
c)	Vakuumkammer	- im Vakuum (ca. 10 <sup>-6</sup> mbar) - im Vakuum mit N <sub>2</sub> (bis zu 0,3 mbar) - im Vakuum mit O <sub>2</sub> (bis zu 1 mbar) - im Vakuum mit H <sub>2</sub> O (bis zu 1 mbar)
d)	Technische Luft in einer Flowbox	- mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 25 % bis unter 3 %

Tabelle 2.1: Übersicht über die Umgebungsbedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit für Messungen genutzt wurden, um den Einfluss der Messatmosphäre auf das elektrische Verhalten des Dielektrikums zu untersuchen. Alle Experimente fanden bei einer Raumtemperatur von ca. 25 °C statt. Die Angaben bei N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Vakuum beziehen sich jeweils auf den Partialdruck der einzelnen Komponenten.

Für Messungen unter Schutzatmosphäre (Tabelle 2.1, Bedingung a)) wurde eine Glovebox (LABstar Glove Box Workstation) mit Argon genutzt, die für die Kontaktierung mit einem Waferprober (Cascade Microtech RF-1 Microwave Probing Station) mit Messspitzen aus Wolfram ausgestattet war. Dieser Messplatz ermöglichte außerdem temperaturabhängige Messungen im Bereich von -100 °C bis 400 °C.

Für Messungen unter Umgebungsluft (Tabelle 2.1, Bedingung b)) stand ein weiterer Waferprober (Cascade Microtech MPS150 mit Messspitzenhaltern DPP210 und Messspitzen aus Wolfram) zur Verfügung.

Um unter Vakuum zu messen (Tabelle 2.1, Bedingung c)), wurde eine Vakuumkammer des Fachgebiets Oberflächenforschung der TU Darmstadt genutzt. Sie bot die Möglichkeit unter Einfluss von Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit zu messen und Substrate bei 130 °C nachzubehandeln. Tabelle 2.1, Bedingung d) wurde in einer Flowbox realisiert, die mit technischer Luft geflutet werden konnte und über einen Feuchtigkeitssensor (DKRF400 von Driesen + Kern GmbH) verfügte, um die relative Luftfeuchtigkeit zu überwachen.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde in der Regel die kleinste Kondensatorgröße mit einer Kantenlänge von 250 µm x 250 µm genutzt. Je größer die Kondensatoren, desto höher ist die Defektwahrscheinlichkeit. Die Effekte, die beob-

achtet wurden, sind prinzipiell auch auf die größeren Kondensatoren übertragbar. Randeffekte, die durch die Feldkrümmungen an den Kanten eines Plattenkondensators entstehen, sind bei der gewählten Bauteilgröße laut Hastings [15] vernachlässigbar, da die hier verwendeten Schichtdicken weniger als 0,1 % der kleinsten Kondensatorkantenlänge betragen.

### Impedanzmessung

Bei der Impedanzspektroskopie oder Impedanzmessung wird der Wechselstrom  $\underline{i}(t)$  gemessen, der beim Anlegen einer Wechselspannung  $\underline{u}(t)$  durch ein Material fließt. Nach dem ohmschen Gesetz lässt sich daraus der Wechselstromwiderstand, die sogenannte Impedanz  $\underline{Z}$ , bestimmen mit:

$$\underline{Z} = |Z| \cdot e^{j\varphi} = \frac{\underline{u}(t)}{\underline{i}(t)} \quad (2.6)$$

$|Z|$  ist der Betrag der Impedanz,  $\varphi$  die Phase der Impedanz und  $j$  die komplexe Einheit.

Dargestellt werden können die Messergebnisse in verschiedenen Formen, die beiden bedeutendsten sind zum einen das sogenannte Nyquist-Diagramm und zum anderen das Bode-Diagramm. Der Nachteil von Nyquist-Diagrammen, welche die Impedanz in der komplexen Ebene zeigen, ist, dass in diesen die Frequenzabhängigkeit nicht explizit dargestellt wird [33]. Deshalb wurde auf diese Darstellung in dieser Arbeit verzichtet und stattdessen das Bode-Diagramm genutzt.

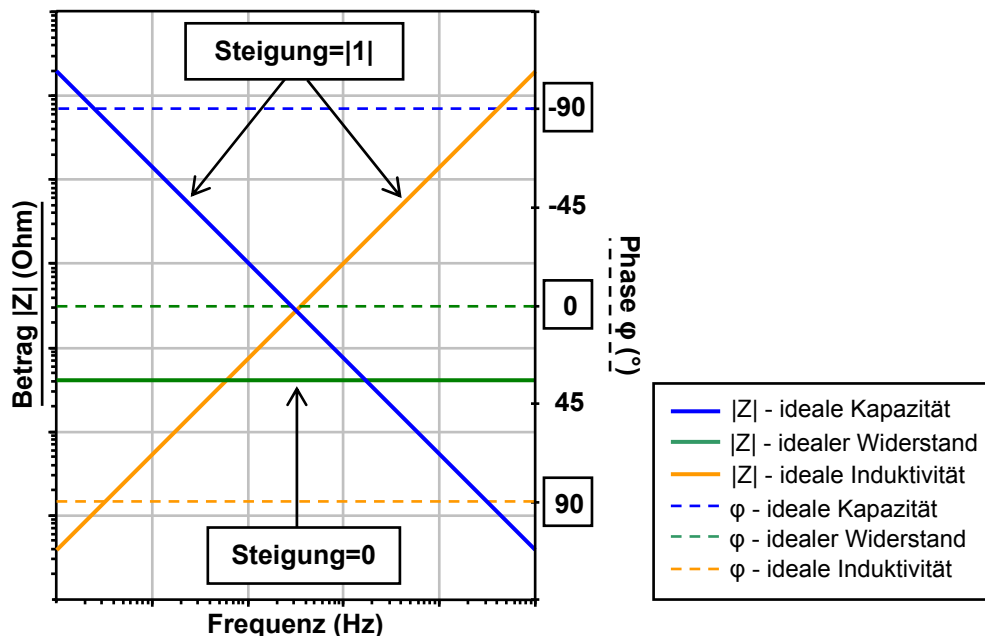


Abbildung 2.8: Bode-Diagramm für die idealen Bauteile Kapazität, Widerstand und Induktivität.

Ein Beispiel für ein Bode-Diagramm findet sich in Abbildung 2.8. Darin dargestellt ist das jeweils ideale frequenzabhängige Verhalten eines Kondensators, eines Widerstands und einer Induktivität. Sowohl bei einem idealen Kondensator als auch bei einer idealen Induktivität kommt es zu einer Phasenverschiebung um  $90^\circ$  zwischen Spannung und Strom. Da beim Kondensator der Strom der Spannung voraus eilt, findet sich diese im Bode-Diagramm mit einer Phase von  $-90^\circ$  wieder. Bei einer Induktivität eilt die Spannung dem Strom voraus, damit erklärt sich die Phase von  $90^\circ$  im Bode-Diagramm. Bei einem Widerstand befinden sich Spannung und Strom in Phase.

Die Impedanz dieser drei Basisbauelemente kann berechnet werden mit:

$$\underline{Z}_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (2.7)$$

$$\underline{Z}_R = R \quad (2.8)$$

$$\underline{Z}_L = j \cdot \omega \cdot L_i \quad (2.9)$$

$\underline{Z}_C$  ist dabei die Impedanz eines Kondensators,  $\underline{Z}_R$  die Impedanz eines Widerstands,  $\underline{Z}_L$  die Impedanz einer Induktivität,  $j$  die imaginäre Einheit,  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $C$  die Kapazität,  $R$  der Widerstand und  $L_i$  die Induktivität. Da reale Bauteile sich jedoch in der Regel von idealen Bauteilen unterscheiden, können Effekte durch eine entsprechende Ersatzschaltung modelliert werden. Diese bildet das reale Bauteilverhalten durch eine Kombination mehrerer idealer Bauteile ab. Die Gesamtimpedanz kann mit den Gesetzen für Parallelschaltungen und Reihenschaltungen sowie den kirchhoffschen Gesetzen bestimmt werden.

Als einfaches Beispiel sei hier die Parallelschaltung einer Kapazität mit einem Widerstand genannt. Dieses Modell findet sehr häufig Anwendung für reale Kondensatoren [33], denn im Gegensatz zum idealen Dielektrikum ist ein reales Dielektrikum immer leckstrombehaftet [14]. Für die Impedanz dieses Modells ergibt sich mit Formel 2.7 und 2.8:

$$\underline{Z}_{R||C} = \frac{R}{1 + j \cdot \omega \cdot R \cdot C} \quad (2.10)$$

$C$  ist in diesem Fall die geometrische Kapazität des Kondensators und  $R$  der Bulkwiderstand. Um Kapazität und Widerstand aus einer gemessenen Impedanz zu bestimmen, kann Formel 2.10 in Realteil  $\Re(\underline{Z})$  und Imaginärteil  $\Im(\underline{Z})$  aufgelöst werden. Mit dem Betrag  $|Z|$  und der Phase  $\varphi$  der Impedanz ergibt sich damit aus Formel 2.10:

$$C = \frac{1}{|Z| \cdot \omega \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{\tan^2(\varphi)}}} \quad (2.11)$$

$$R = |Z| \cdot \sqrt{1 + \tan^2(\varphi)} \quad (2.12)$$

In Abbildung 2.9 ist beispielhaft die Impedanz von einem 10 nF Kondensator mit einem hohen und einem niedrigen Parallelwiderstand aufgetragen. Ein niedrigerer Parallelwiderstand lässt sich physikalisch durch einen höheren Leckstrom durch das Dielektrikum erklären. Deutlich ist zu erkennen, dass bei niedrigen Frequenzen der Parallelwiderstand dominiert und im oberen Frequenzbereich die Kapazität. Die Frequenz bei der der Übergang stattfindet, hängt bei gleicher Kapazität von der Größe des Parallelwiderstands ab. Beschrieben wird diese Basisschaltung beispielsweise in [34].

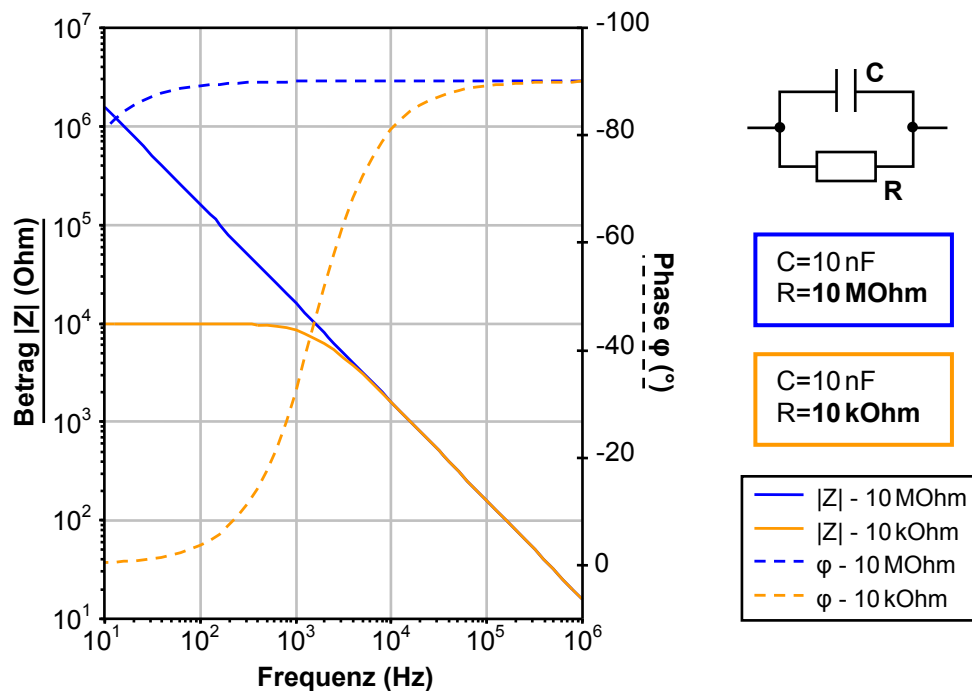


Abbildung 2.9: Vergleich der Impedanz einer Parallelschaltung aus einem Kondensator mit 10 nF mit einem hohen Parallelwiderstand von 10 MΩ und einem niedrigen Parallelwiderstand von 10 kΩ.

Um die Impedanz eines realen Bauelementes zu untersuchen, können Ersatzschaltungen wie die genannte als Fitting-Modell genutzt werden. Häufig ist das beobachtete frequenzabhängige Verhalten eines Bauteils komplexer. Werden zum Fitten einer Impedanzmessung mehr als zwei Bauelemente in einer äquivalenten Schaltung genutzt, so muss beachtet werden, dass das Ergebnis hiermit nicht mehr eindeutig ist. Oft ist es möglich mehrere Ersatzschaltungen zu finden, die das reale Verhalten abbilden können [33]. Demzufolge ist eine Ersatzschaltung, die rein durch Fitting erreicht wurde und aus mehr als zwei Komponenten besteht, immer zuerst als mathematisches Modell zu betrachten. Die Relevanz dieses Modells

muss mit Messungen überprüft werden, welche die physikalischen Effekte, die das Bauteilverhalten beeinflussen, untersuchen.

Neben Kapazität, Widerstand und Induktivität gibt es deshalb noch weitere Elemente, die genutzt werden können, um eine Ersatzschaltung für die gemessene Impedanz eines Bauteils zu finden. Interessant ist hier für die vorliegende Arbeit vor allem das sogenannte Constant Phase Element (CPE). Die Gleichung für die Impedanz  $\underline{Z}_{CPE}$  eines CPE lautet:

$$\underline{Z}_{CPE} = \frac{1}{Q^0 \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (2.13)$$

$Q^0$  ist hierbei eine Konstante mit der Dimension  $S \cdot s^n$  und  $n$  eine weitere Konstante des CPE ohne Dimension [35]. Abhängig von den Werten, die  $n$  annimmt, lässt sich das CPE in ein reales Bauteil überführen bzw. erlaubt Rückschlüsse auf physikalische Effekte. Die einfachsten Fälle ergeben sich dabei für  $n = 1$ , was die Impedanz eines Kondensators mit der Kapazität  $C = Q^0$  ergibt und  $n = 0$ , was der Impedanz eines Widerstands mit dem Widerstand  $R = 1/Q^0$  entspricht. In erster Linie handelt es sich aber um ein mathematisches Bauteilmodell ohne direkte physikalische Grundlage [35].

In der Literatur finden sich verschiedene Erklärungsansätze für den Ursprung eines CPE-Verhaltens, bei dem  $n$  nicht exakt 1, 0 oder -1 wird. Beispielsweise beschreiben Hirschon et al. [35] eine Zeitkonstantenverteilung, die von verschiedenen physikalischen Effekten im Dielektrikum herrühren, als Quelle für ein CPE-Verhalten. Mulder et al. [36] sowie Rammelt und Reinhard [37] führen den Ursprung dieses Verhaltens auf Oberflächenrauigkeiten zwischen Dielektrikum und Elektroden zurück. Der physikochemische Ursprung wird jedoch immer noch kontrovers diskutiert und konnte bisher noch nicht abschließend geklärt werden [38, 39].

Für den Fall, dass  $n$  gegen 1 geht, geht man physikalisch davon aus, dass ein nicht perfekter Kondensator vorliegt [40]. Im Bode-Diagramm äußert sich dies durch eine Phase nahe an, aber nicht exakt  $90^\circ$ . Es existieren mehrere Quellen, die beschreiben, wie aus einer solchen CPE-Impedanz die Kapazität berechnet werden kann [41, 42, 43].

Impedanzmessungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem ModuLab System Impedanzmessplatz durchgeführt und eine sogenannte „Constant Level Impedance“-Messung verwendet. Dabei wird eine Wechselspannung mit einer Amplitude von 500 mV und einer Frequenz von 10 Hz bis 1 MHz angelegt.

## Strom-Spannungs-Messung

Bei Strom-Spannungs-Messungen (I-V-Messungen) wie sie in dieser Arbeit genutzt werden, wird die Spannung an den Elektroden des Kondensators angelegt, linear erhöht und der Strom, der dabei durch das Dielektrikum fließt, gemessen. Anders als die Impedanzmessung ist dies eine potentiell zerstörende Messmethode.

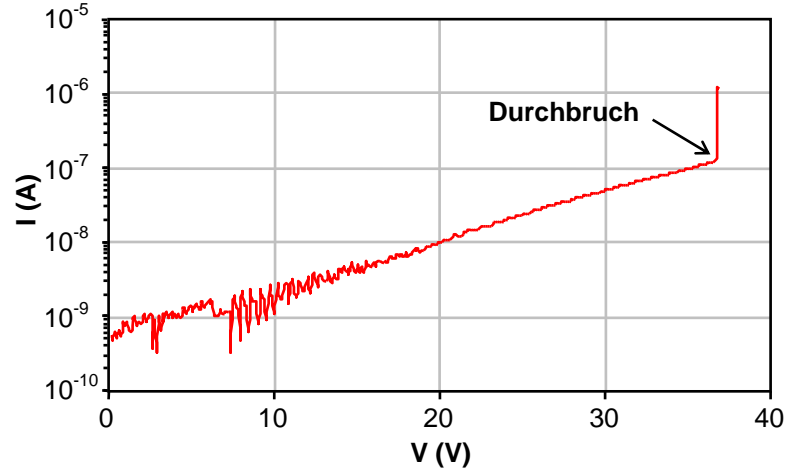


Abbildung 2.10: Beispiel für eine I-V-Messung.

Ein Ergebnis dieser Messung ist die maximale Feldstärke  $E_{BD}$ , mit der ein Dielektrikum belastet werden kann, bis es zerstört wird. Berechnet wird dies mit:

$$E_{BD} = \frac{V_{BD}}{d} \quad (2.14)$$

$V_{BD}$  ist hierbei die Spannung bei der der Durchbruch erfolgt. Abbildung 2.10 zeigt beispielhaft eine I-V-Messung. Der Strom steigt hier mit zunehmender Spannung, bis es zu einem Durchbruch des Kondensators kommt. Ein Durchbruch liegt vor, wenn bei einer am Dielektrikum anliegenden Spannung der Strom plötzlich extrem stark ansteigt, wie in Abbildung 2.10 markiert. Das Bauteil wird hierbei geschädigt. Aus Materialsicht bilden sich durch den Stress Fehlstellen. Mit steigender Spannung werden sie so zahlreich, dass sich ein irreversibler leitfähiger Pfad ausbildet und der Kondensator als solcher seine Funktionalität verliert. Die beiden Parameter, die in der Literatur aus solchen Messungen häufig zu Vergleichszwecken genutzt werden, sind die Durchbruchfeldstärke sowie die Leckstromdichte bei einer bestimmten Feldstärke.

Außerdem stellen I-V-Messungen eine Analysemöglichkeit für das Dielektrikum dar, die Rückschlüsse auf dem Leckstrom zugrundeliegende Leitmechanismen ermöglichen kann. Mögliche Leitmechanismen, die in einem Dielektrikum dominieren können, sind in Tabelle 2.2 aufgeführt und werden beispielsweise in [21] diskutiert.

Hierzu zählt das Tunneln, ein quantenmechanischer Effekt bei dem Ladungsträger die Potentialbarriere eines Isolators überwinden. Direktes Tunneln wird nur bei Schichten beobachtet, die sehr viel dünner sind als die in dieser Arbeit verwendeten [44] und ist deshalb nicht in der Tabelle aufgeführt. Das Fowler-Nordheim-Tunneln beruht auf dem gleichen Mechanismus, jedoch müssen hier die Ladungsträger nur einen Teil der Potentialbarriere durchqueren. Elektronenleitung führt zu einem temperaturabhängigen Elektronentransport im Leitungsband, im Gegensatz zur Ionenleitung, die in der Bewegung von Ionen begründet ist. Bei der so genannten

Poole-Frenkel-Emission entsteht der Stromfluss thermisch angeregt durch den Ladungsträgertransport über Fehlstellen im Dielektrikum, während bei der Schottky oder auch thermionischen Emission Ladungsträger die Potentialbarriere zwischen Metall und Isolator - ebenfalls thermisch angeregt - überwinden. Alle hier aufgeführten Mechanismen unterscheiden sich in ihrem feldstärken- und temperaturabhängigen Verhalten und können in einem Isolator für bestimmte Feldstärken- und Temperaturbereiche entsprechend dominant sein. [21]

Mechanismus	Formel
Fowler-Nordheim-Tunneln	$J \propto E^2 \cdot \exp \left( -\frac{4 \cdot \sqrt{2m^*} \cdot (q\Phi_B)^{2/3}}{3 \cdot q \cdot h \cdot E} \right) \quad (2.15)$
Elektronenleitung	$J \propto E \cdot \exp \left( \frac{-\Delta E_{ac}}{k_B \cdot T} \right) \quad (2.16)$
Ionenleitung	$J \propto E \cdot \exp \left( \frac{-\Delta E_{ai}}{k_B \cdot T} \right) \quad (2.17)$
Poole-Frenkel Emission	$J \propto E \cdot \exp \left( \frac{-q \cdot \left( \Phi_B - \sqrt{\frac{q \cdot E}{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}} \right)}{k_B \cdot T} \right) \quad (2.18)$
Thermionische Emission	$J = A^{**} \cdot T^2 \cdot \exp \left( \frac{-q \cdot \left( \Phi_B - \sqrt{\frac{q \cdot E}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}} \right)}{k_B \cdot T} \right) \quad (2.19)$

Tabelle 2.2: Übersicht über die Leitmechanismen in einem Dielektrikum, die einen Stromfluss abhängig von Feldstärke und Temperatur verursachen, mit der Stromdichte  $J$ , der Feldstärke  $E$ , der Temperatur  $T$ , der Aktivierungsenergie für Elektronen  $\Delta E_{ac}$  und Ionen  $\Delta E_{ai}$ , der Höhe der Potentialbarriere  $\Phi_B$ , der effektiven Masse  $m^*$ , der effektiven Richardson-Konstante  $A^{**}$ , der Elementarladung  $q$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum  $h$  [21].

Die im Dielektrikum dominanten Leitmechanismen können sowohl durch I-V-Messungen als auch deren temperaturabhängigem Verhalten analysiert werden. Zu beachten ist dabei, dass sowohl die Messgeschwindigkeit als auch die Temperatur die I-V-Messung beeinflussen können [44]. Eine signifikante Abhängigkeit von der

Messgeschwindigkeit konnte im Rahmen dieser Arbeit für das vorliegende Material nicht festgestellt werden (siehe Anhang A.1, Abbildung A.1). Es fanden jedoch keine weiterführenden Untersuchungen hinsichtlich des zeitabhängigen Stromverhaltens statt. Der Einfluss der Temperatur wurde zur Untersuchung dominanter Leitmechanismen genutzt und wird in Kapitel 4.5 gezeigt und diskutiert.

Die beschriebenen Messungen wurden sowohl unter Schutzgasatmosphäre (Tabelle 2.1, Bedingung a)) als auch unter Umgebungsbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung b)) mit einem programmierbaren Halbleitermessplatz (B1500A Semiconductor Device Parameter Analyzer) durchgeführt.

## 2.4.2 Elektrische Transistorcharakterisierung

Neben Kondensatoren mit  $\text{ZrO}_2$  als Dielektrikum wurden außerdem TFTs untersucht, in denen  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum eingesetzt wurde.

### Statisches Verhalten

Um das statische Verhalten von Transistoren zu charakterisieren wird die Ausgangs- sowie Transferkennlinie dieser Bauteile gemessen, wie sie beispielhaft in Abbildung 2.11 für einen Transistor mit  $\text{SiO}_2$  als Gate-Dielektrikum und IZO als Halbleiter gezeigt wird. Aufgezeichnet wird jeweils der Strom  $I_{ds}$  zwischen Drain und Source. Für die Ausgangskennlinie geschieht dies im vorliegenden Fall mit mehreren konstanten positiven Gate-Spannungen  $V_{gs}$  über eine linear steigende Drain-Source-Spannung  $V_{ds}$ , für die Transferkennlinie bei konstanter positiver Drain-Source-Spannung über einer linear steigenden Gate-Source-Spannung.

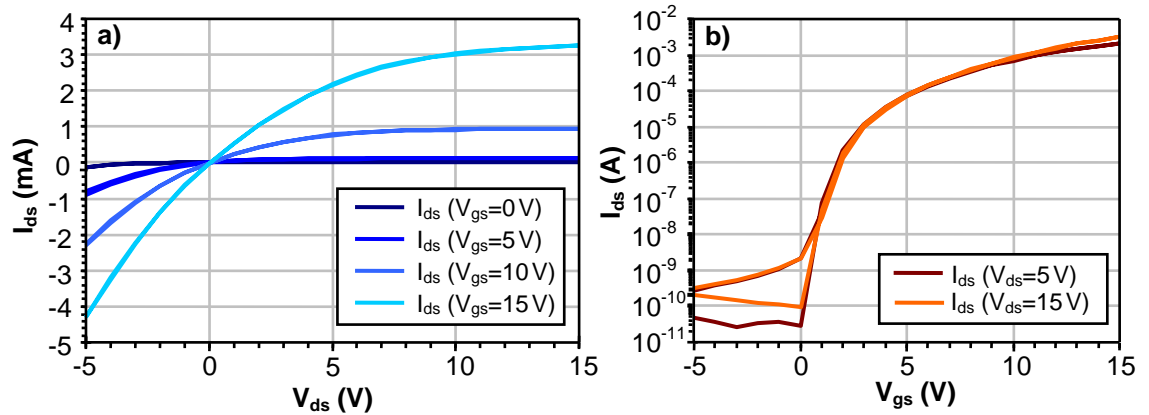


Abbildung 2.11: Beispiel für a) eine Ausgangskennlinie und b) eine Transferkennlinie, die an einem Transistor mit IZO als Halbleiter und  $\text{SiO}_2$  als Dielektrikum gemessen wurden.

Die Extraktion der Parameter Ladungsträgermobilität  $\mu$  und Schwellspannung  $V_{th}$  findet anhand der Transferkennlinie statt. Aus Formel 2.3, Formel 2.4 und Formel 2.5 ergibt sich für den Sättigungsbereich in dem  $V_{gs} > V_{th}$  und  $V_{ds} > V_{gs} - V_{th}$



gilt:

$$I_{ds} = \frac{\mu_n \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \left( \frac{W}{L} \right)}{2} \cdot (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (2.20)$$

Die genaue Extraktion der Parameter aus einer Transferkennlinie in Sättigung, sowie des On/Off-Verhältnisses wurde beispielsweise von Keil [45] gezeigt. Da die meisten Veröffentlichungen über lösungsprozessierte Materialien dieses Modell für die Parameterextraktion nutzen, wird es zu Vergleichszwecken auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Kritisch zu beurteilen ist die Verwendung jedoch, denn sie beruht auf dem idealen Verhalten von klassischen siliziumbasierten Transistoren [45]. Effekte, wie sie beispielsweise durch Korngrenzen in einem lösungsprozessierten Halbleiter verursacht werden, werden vernachlässigt [45]. Die Ladungsträgermobilität sowie die Oxidkapazität werden in diesem einfachen Modell als Konstanten behandelt, was für nasschemisch hergestellte Materialien wie IZO oder  $\text{ZrO}_2$  nicht zwingend gegeben sein muss. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit speziell das Dielektrikum untersucht, was maßgeblich für die Oxidkapazität ist und in Kapitel 6 die Charakteristika eines Transistors mit  $\text{ZrO}_2$  als Dielektrikum unter Berücksichtigung der vorherigen Ergebnisse beurteilt.

Für die Transistorcharakterisierung wurde ebenfalls der programmierbare Halbleitermessplatz (B1500A Semiconductor Device Parameter Analyzer) genutzt.

### Dynamisches Verhalten

Neben dem statischen Verhalten wurde außerdem das Einschaltverhalten eines Transistors untersucht. Hierfür wird eine konstante Drain-Source-Spannung angelegt und ab dem Einschaltzeitpunkt einer konstanten Gate-Source-Spannung gemessen, wie viel Zeit der Drain-Source-Strom benötigt bis er seinen Maximalwert  $I_{dsmax}$  erreicht und sättigt (siehe Abbildung 2.12). Als Anstiegszeit ist die Zeit definiert, die für einen Anstieg des Drain-Source-Stroms von 10 % auf 90 % des maximalen Drain-Source-Stroms benötigt wird. [46]

Für die Messung wurden das Digital-Oszilloskop TDS3034B von Tektronix, der Funktionsgenerator 33120A von Agilent und die Gleichspannungsquelle E3645A von Agilent verwendet.

Die Einschaltgeschwindigkeit eines Transistors hängt hauptsächlich von der Ladegeschwindigkeit des verwendeten Gate-Oxides ab. Um einen Transistor in einer AMLCD-Schaltung wie in Abbildung 2.2 betreiben zu können, muss die Anstiegszeit kleiner sein, als die Ansteuerzeit für eine Pixel-Zeile  $T_{line}$ . Diese berechnet sich nach [17] aus der Bildwiederholfrequenz  $f_{frame}$  und der Anzahl der Pixelzeilen  $N$ :

$$T_{line} = \frac{1}{f_{frame} \cdot N} \quad (2.21)$$

Ist die Anstiegszeit größer, können die Flüssigkristallkapazität  $C_{LC}$  und die Speicherkapazität  $C_{speicher}$  innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit  $T_{line}$  nicht vollständig geladen werden. Dies führt zu Bildfehlern. [17]

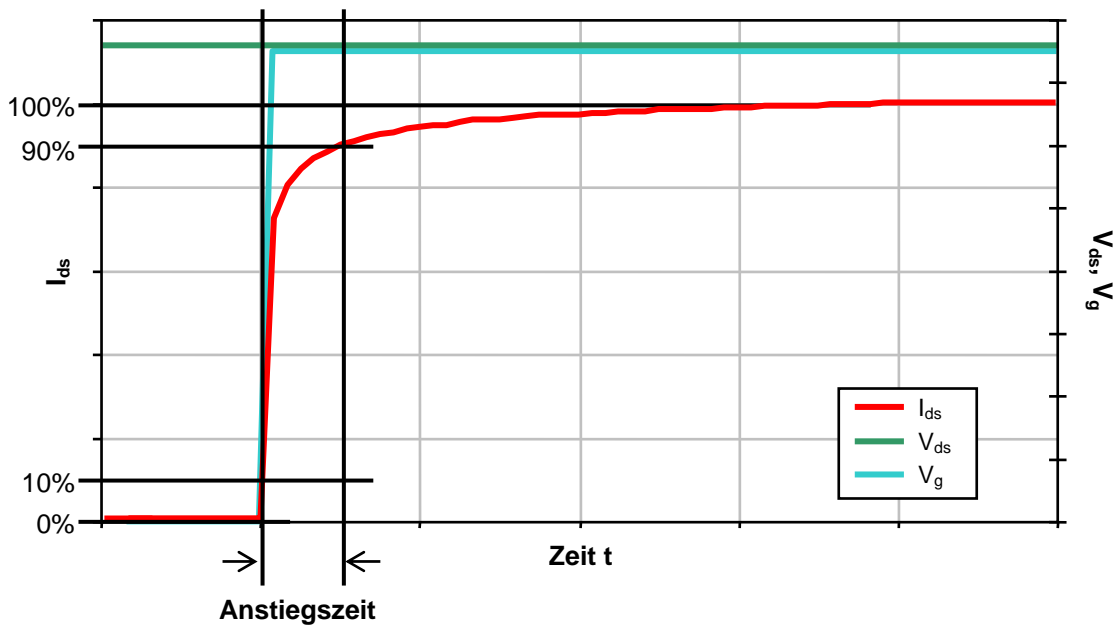


Abbildung 2.12: Einschaltverhalten eines Transistors: Die Anstiegszeit ergibt sich aus der Zeit die für einen Anstieg des Drain-Source-Stroms  $I_{ds}$  von 10 % auf 90 % des maximalen Drain-Source-Stroms  $I_{dsmax}$  benötigt wird.

Bei einer typischen Bildwiederholrate von 24 Bildern pro Sekunde ( $f_{frame}=24\text{ Hz}$ ) eines handelsüblichen hochauflösenden Fernsehers (HDTV) mit einer Auflösung von 1920 Pixelspalten und 1080 Pixelzeilen [47] ergibt sich also beispielsweise eine grob abgeschätzte Ansteuerzeit  $T_{line}$  von weniger als  $40\text{ }\mu\text{s}$ . Die Anstiegszeit eines Transistors für ein HDTV-Pixel muss geringer sein.

### 2.4.3 Nichtelektrische Schichtcharakterisierung

Neben der elektrischen Charakterisierung der Bauteile wurden zur weiterführenden Analyse der  $\text{ZrO}_2$ -Schichten mehrere spektroskopische Methoden eingesetzt, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll.

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die sogenannte Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde genutzt, um die innere Struktur der Schichten zu beurteilen. Mit dieser Methode kann eine höhere Auflösung als mit der normalen Lichtmikroskopie erreicht werden [48]. Das zu untersuchende Objekt wird mit einem Elektronenstrahl bestrahlt und seine Wechselwirkung mit den Elektronen erfasst, um ein Bild der Oberfläche zu erzeugen. Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Messungen an  $\text{ZrO}_2$ -Schichten wurden bei Merck KGaA an einem ZEISS Leo 1530 durchgeführt. Eine weiterführende Erklärung der Methode findet sich beispielsweise in [49].

Um die Morphologie in den Schichten zu analysieren, wurde strukturiertes ITO-Glas für Kondensatoren verwendet und, wie beschrieben, mit  $\text{ZrO}_2$  rotationsbeschichtet und kalziniert. Untersucht wurde an diesen Proben der Querschnitt an einer Bruchkante. Die obere Elektrode aus Gold fehlt in allen Bauteilen, die hier untersucht wurden. Um eine starke Aufladung des Dielektrikums während der REM-Messung zu verhindern, wurden die Bruchkanten der Substrate mit 2 nm Platin besputtert.

Neben der Möglichkeit die innere Schichtmorphologie zu analysieren, konnten auch Schichtdickenmessungen vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind dabei jedoch kritisch zu beurteilen, da jeder mögliche Neigungswinkel der Bruchkante zu einer Verfälschung der Schichtdickenergebnisse führen kann. Es besteht keine Möglichkeit zu überprüfen, ob es sich um eine gerade Bruchkante handelt, an der diese Messung stattfindet.

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine Methode, mit der die chemische Zusammensetzung der  $\text{ZrO}_2$ -Schichten untersucht wurde. Hierbei wird das zu untersuchende Material mit Photonen bestrahlt, um Rumpfelektronen aus den in der Probe vorhandenen Atomen herauszuschlagen. Diese verlassen als Photoelektronen die Probe und werden detektiert. Über die kinetische Energie dieser Elektronen sind aufgrund deren elementspezifischer Bindungsenergien Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe möglich.

Die Messungen wurden im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt an einem ESCALab250 von Thermo VG Scientific durchgeführt. Weiterführende Informationen über die Methode finden sich beispielsweise in [50].

Diese Methode ist zerstörungsfrei, allerdings nur oberflächensensitiv. Informationen über die Elementzusammensetzung im Inneren eines zu analysierenden Festkörpers können nicht direkt gewonnen werden, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper nur sehr gering ist.

Für die Substrate wurde hier unstrukturiertes ITO-Glas verwendet, dass nach demselben Verfahren wie das strukturierte ITO-Glas für Kondensatoren mit  $\text{ZrO}_2$  rotationsbeschichtet und kalziniert wurde.

### Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (XRR) ist eine Methode zur Schichtcharakterisierung, die besonders für dünne mehrlagige Schichtsysteme geeignet ist. Sie kann unter anderem Aufschluss über Grenzflächen in einem solchen System geben. Für die Messung wird ein Röntgenstahl in sehr flachem Einfallswinkel auf die zu untersuchenden Schichten gerichtet und die reflektierte Intensität abhängig vom Reflexionswinkel erfasst. Das Ergebnis kann durch Zuhilfenahme der Fresnel-Gleichungen gefittet und analysiert werden. Mit dem Fit können Schichteigenschaften, wie beispielsweise Einzelschichtdicken, Oberflächenrauigkeit und Dichte, bestimmt werden. Durchgeführt wurden die Messungen und Fittings für die vorliegende Arbeit

im Fachgebiet Strukturforschung an der TU Darmstadt an einem Rigaku Smart-Lab Diffraction System. Eine weiterführende Erklärung zu dieser Methode findet sich beispielsweise in [51].

Als Substrat für die  $\text{ZrO}_2$ -Schichten diene hier, wie für die XPS-Messungen, unstrukturiertes ITO-Glas, das ebenfalls nach demselben Verfahren wie das strukturierte ITO-Glas für Kondensatoren mit  $\text{ZrO}_2$  rotationsbeschichtet und kalziniert wurde.

### Weißlichtinterferometrie

Mittels Weißlichtinterferometrie (WLI) ist es möglich ein dreidimensionales Oberflächenprofil zu messen. Dazu wird breitbandiges Licht auf die zu untersuchende Probe gestrahlt und das Interferenzbild aufgezeichnet. Dies entsteht durch die Längenunterschiede zwischen dem von der Probe reflektierten Licht und einem Referenzspiegel. Durchgeführt wurden alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit an einem Zygo NewView6K Weißlichtinterferometer. Weiterführende Informationen zu dieser Messmethodik finden sich beispielsweise in [52].

Genutzt wurde die WLI hier zur Schichtdickenbestimmung von  $\text{ZrO}_2$ -Filmen als eine im Vergleich zu XRR und REM einfach zu handhabende Labormethode. Sie kann zur Schichtdickenbestimmung jedoch nur eingesetzt werden, wenn eine Kante in der Schicht vorhanden ist, an der die Dicke messbar ist. Die Schichtdickenmessung eines durchgängigen Films, wie er beim Rotationsbeschichten entsteht, ist nicht unmittelbar möglich. Als Substrat diene hier strukturiertes ITO-Glas. Eine entsprechende Kante konnte nach dem Rotationsbeschichten durch im Nassfilm mechanisch entfernte Linien erzeugt werden.

## 3. Kapitel

# Lösungsprozessiertes $\text{ZrO}_2$ als Dielektrikum in der Literatur

### Inhalt

3.1	Bewertungskriterien . . . . .	27
3.2	Literaturüberblick . . . . .	28
3.3	Messempfehlung . . . . .	39
3.4	Zusammenfassung . . . . .	41

Im folgenden Kapitel werden die Bewertungskriterien für die Güte eines Dielektrikums aufgeführt. Anschließend wird ein Überblick über die aktuelle Literatur bezüglich lösungsprozessierter Dielektrika für den Einsatz in gedruckten Schaltungen gegeben.

### 3.1 Bewertungskriterien

Zu Beginn soll zuerst geklärt werden, welchen Bedingungen ein ideales Dielektrikum genügen muss. Aufgeführt wird dies beispielsweise von Fortunato et al. [2] und Wager et al. [8]: Strukturell betrachtet sollte es sich um ein amorphes Material handeln, da Korngrenzen, wie sie in einem polykristallinen Material zu finden sind, als Leckstrompfade dienen können. Dies begründet sich auch durch die Forderung nach einer möglichst niedrigen Leckstromdichte ( $<10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  [8]) und einer hohen Durchbruchfeldstärke ( $>4 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  [8]). Möglichst niedrig sollte außerdem die Grenzflächenzustandsdichte in Verbindung mit dem Halbleiter sein, da sich diese negativ auf die Transistorperformanz auswirken kann [8].

Im IEEE Standard 1620-2008 [53] sind Bedingungen für die Messtechnik zur elektrischen Charakterisierung organischer Transistoren und Materialien zusammengefasst. Sie können zum Großteil auch auf Untersuchungen an anorganischen Materialien übertragen werden. Folgende Aspekte lassen sich hieraus für die Charakterisierung von anorganischer Dielektrika ableiten:

- ⇒ Bei der Messung von Transistorkennlinien wird ausschließlich das statische Verhalten des Bauteils betrachtet. Das frequenzabhängige Verhalten eines

Dielektrikums kann beispielsweise mittels Impedanzmessung untersucht werden. Wird die relative Permittivität nur bei einer hohen Frequenz bestimmt und diese für die Extraktion der Ladungsträgermobilität aus der statischen Transistorkennlinie verwendet, ergibt sich ein großes Fehlerpotential falls eine frequenzabhängige relative Permittivität vorliegt. Somit muss die relative Permittivität entweder in einem niederfrequenten Bereich bestimmt werden oder die Frequenzunabhängigkeit sichergestellt sein.

⇒ Eine Messung des Gate-Stroms  $I_g$  während der Messung von Transistorkennlinien ist notwendig, um die effektive Isolation durch das Gate-Dielektrikum zu überprüfen. Nur so kann ausgeschlossen werden, dass der gemessene Drain-Source-Strom nicht von einem Gate-Leckstrom verfälscht wird. Der Gate-Leckstrom sollte kleiner als 0,1 % des Drain-Source-Stroms sein. Ist dies nicht der Fall, sind aus der Transferkennlinie extrahierte Parameter wie die Ladungsträgermobilität unter Annahme falscher Randbedingungen ermittelt und somit fehlerbehaftet.

Die hier beschriebenen Messbedingungen und Grenzwerte dienen im Folgenden als Bewertungsgrundlage für die analysierten Publikationen.

## 3.2 Literaturüberblick

In der Literatur finden sich viele Arbeiten zum Thema  $\text{ZrO}_2$  [10]. Der Großteil dieser Arbeiten beschäftigt sich mit dem Einsatz von  $\text{ZrO}_2$  in der klassischen Siliziumtechnologie für die fortgesetzte Reduktion der Strukturgrößen, wie beispielsweise in [54, 55, 56]. Als high-k Material bietet es gegenüber  $\text{SiO}_2$  den Vorteil einer höheren Kapazitätsdichte. Damit können höhere Schichtdicken bei gleichbleibender Kapazität eingesetzt und Leckströme durch den Gate-Isolator gering gehalten werden. Die Rahmenbedingungen für diese Dielektrika weichen jedoch von den Bedingungen für gedruckte Dielektrika ab. Die Kostenreduktion durch beispielsweise den Verzicht auf Vakuumtechnologien steht hier nicht im Fokus.

Zu lösungsprozessierten Dünnschichttransistoren mit niedrigen Produktionskosten wurden etliche Review-Artikel veröffentlicht. Jedoch werden hier Dielektrika entweder überhaupt nicht explizit aufgeführt [57, 58] oder nur erwähnt, dass auf diesem Gebiet im Gegensatz zum lösungsprozessierten Halbleiter noch zu wenig geforscht wurde [2]. Wenn überhaupt, werden nur sehr wenige Quellen angegeben [59, 6]. Während die Forschung im Bereich druckbare anorganische Halbleiter also stark vorangetrieben wurde, existieren nur wenige Arbeiten zum Thema anorganische, druckbare Dielektrika [60].

Viele Publikationen zum Thema lösungsprozessierte Transistoren verwenden thermisch gewachsenes  $\text{SiO}_2$  [61, 62, 63], mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) abgeschiedenes  $\text{SiO}_2$  [64, 65, 66] oder  $\text{SiN}_x$  [67, 68, 69] als Dielektrikum. Diese und weitere Arbeiten konzentrieren sich nur auf

einen aus Lösung prozessierten Halbleiter. Eine Übersicht über entsprechende Beispielpublikationen findet sich in Anhang A.2.

Zu Vergleichszwecken wurden für diese Arbeit neben Veröffentlichungen, die sich mit reinem  $\text{ZrO}_2$  beschäftigen, auch einige, die neben  $\text{ZrO}_2$  noch andere Komponenten im Dielektrikum enthalten, sowie solche die auf alternativen lösungsprozessierten high-k Dielektrika basieren, berücksichtigt.

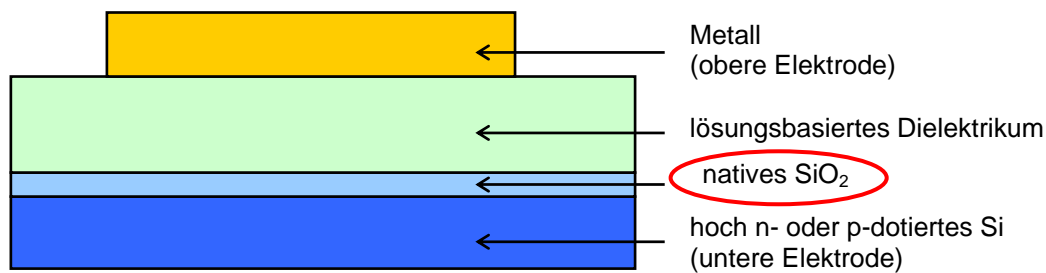


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Plattenkondensators auf einem Silizium-Substrat mit nativer  $\text{SiO}_2$ -Schicht.

Eine Vielzahl der Publikationen, die sich in den letzten Jahren mit lösungsprozessierten Dielektrika beschäftigt haben, nutzt zur Charakterisierung Strukturen, die auf einem hoch p- oder n-dotierten Silizium-Substrat als untere Elektrode aufbauen (siehe Abbildung 3.1). Bei diesem Aufbau wird oftmals die native  $\text{SiO}_2$ -Schicht nicht berücksichtigt, die sich auf Silizium bei Umgebungsluft bereits bei Raumtemperatur mit 1 nm bis 2 nm Schichtdicke ausbildet [44]. Dieses Wachstum ist unabhängig davon, ob eine Dotierung vorliegt oder nicht. Dies zu verhindern stellt bereits in der klassischen Siliziumtechnologie eine große Herausforderung dar [70]. Da in fast allen der vorliegenden Publikationen mit Silizium-Substraten keine Maßnahmen getroffen wurden, um diese  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu verhindern oder zu entfernen, muss davon ausgegangen werden, dass sie sich auch hier auf dem Silizium-Substrat gebildet hat, bevor das zu untersuchende Dielektrikum aufgebracht wurde. Trotz eines Prozesses an Umgebungsluft wurde dies beispielsweise in [60, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77] nicht berücksichtigt.

Zwei Publikationen zeigen eine Schicht, die sich zwischen dem Silizium-Substrat und Dielektrikum befindet [78, 79]. Bei beiden Arbeiten wurden ähnliche Prozesse verwendet und ohne weitere Untersuchungen angenommen, dass es sich um  $\text{SiO}_2$  handelt. Dies wird zumindest bei der Bestimmung der relativen Permittivität berücksichtigt. In einer Arbeit von Wang et al. [80] wird die Schicht für die Bestimmung der relativen Permittivität nicht berücksichtigt, sondern nur als eine Art Haftvermittler zwischen Substrat und Dielektrikum betrachtet. In allen im Rahmen dieser Arbeit analysierten Publikationen, die Silizium als Substrat nutzen, wurde der mögliche Einfluss der nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf die Leckstromdichte bzw. das Durchbruchverhalten nicht berücksichtigt.

Unabhängig von der nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht, stellt Silizium als Substrat eine schlechte Lösung dar, um die Eignung eines Dielektrikums für den Einsatz im Transistor

auf Glas oder Folie zu untersuchen. Zwischen Silizium und  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  und anderen high-k Dielektrika kann es zur Ausbildung einer Zwischenschicht kommen [44, 81, 82], welche sich auf die elektrische Charakteristik des gemessenen Kondensators auswirkt. Neben einer veränderten Gesamtkapazität dieses mehrschichtigen Materials können auch die Leckstromeigenschaften positiv beeinflusst werden [44]. Die Messwerte bilden damit nicht die Eigenschaften der eigentlich zu untersuchenden Schicht ab.

Von Hasan et al. [83] und Son et al. [84] wird ebenfalls, wie in den zuvor erwähnten Publikationen, eine Zwischenschicht zwischen Silizium und Dielektrikum gefunden. Hier wird jedoch vermutet, dass es sich um eine Mischschicht handelt. Eine entsprechende Untersuchung findet aber nur in einer Arbeit von Park et al. [85] statt. Hier wird angegeben, dass es sich in diesem Fall um Zirkoniumsilikat handelt. Aber auch in diesen Publikationen wird die Mischschicht maximal bei der Bestimmung der relativen Permittivität berücksichtigt, nicht aber ihr möglicher Einfluss auf das Leckstromverhalten. In den Veröffentlichungen von Ji et al. [86] und Yang et al. [87] fehlen außerdem noch Angaben zur Prozessatmosphäre. Sowohl das Vorhandensein einer nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht als auch einer Mischschicht kann nicht ausgeschlossen werden und wird in diesen Arbeiten nicht berücksichtigt.

Die Übertragung der auf einem Silizium-Substrat gemessenen Parameter eines Dielektrikums, wie die Leckstromdichte oder die Durchbruchfeldstärke, auf andere Substrate ist ohne Berücksichtigung des nativen  $\text{SiO}_2$  oder einer möglichen Mischschicht nicht ohne entsprechende Untersuchungen zulässig. Aus diesem Grund können die genannten Publikationen, die ein Silizium-Substrat nutzen, nicht zu Vergleichszwecken dienen, wenn es um Parameter wie die relative Permittivität oder das Leckstrom- bzw. Durchbruchverhalten geht. Für die vorliegende Arbeit wurde auf den Einsatz von Silizium-Substraten verzichtet und auf ITO-Glas als Substrat zurückgegriffen. Bei diesen Substraten wurden ähnliche Effekte bislang nicht beobachtet. Des Weiteren ist ITO sehr gut für die Verwendung bei druckbarer Elektronik geeignet, da es ebenfalls aus Lösung hergestellt werden kann und transparent ist. Im Folgenden findet sich ein Überblick über Artikel der letzten fünf Jahre, in denen das Dielektrikum aus Lösung prozessiert wurde. Publikationen, die Silizium als Substrat nutzen, wurden nur mit aufgenommen, wenn sie für diese Arbeit relevante Themen beinhalten, die von dem  $\text{SiO}_2$  unabhängig sind. Bei Veröffentlichungen, in denen Parameter wie beispielsweise die Temperatur variiert wurden, wird hier jeweils nur das Ergebnis wiedergegeben, dass den Anforderungen an ein ideales Dielektrikum aus Kapitel 3.1 am nächsten kommt.

Zuerst soll hier ein kurzer Überblick über Prozess- und Rahmenbedingungen gegeben werden, die in den untersuchten Publikationen genutzt wurden. Eine detaillierte Übersicht mit allen relevanten Daten hierzu findet sich in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2.

Die Mehrheit der Publikationen nutzt im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit einen Sol-Gel-Prozess. Bei diesen Prozessen wird zuerst aus der Lösung eine Gel-Schicht erzeugt, bevor das Metalloxid entsteht. Mit dem für die vorliegende Arbeit eingesetzten Präkursor findet die Umwandlung direkt statt, ohne den Zwischen-



Quelle	Dielektrikum*	Umsetzung	Prozessatmosphäre†	d(nm)	Substrat, Elektroden (unten/oben)
[88]	ZrO <sub>x</sub>	UV‡	U	5,5 nm	Glas, Al/Al
[89]	ZrO <sub>x</sub>	UV/Ozon (40 min) + 60 min bei 300 °C	U	12 nm-13 nm	p <sup>+</sup> Si, p <sup>+</sup> Si/Al
[90]	ZrO <sub>2</sub>	UV (30 min bei unter 150 °C)	X	5,5 nm	p <sup>+</sup> Si, p <sup>+</sup> Si/Al
[91]	ZrO <sub>x</sub>	UV (30 min)	X	5 nm	Glas Al/Al
[92]	ZrO <sub>2</sub>	10 min bei 80 °C (A) + 1 h bei 500 °C (B)	(A)=N <sub>2</sub> , (B)=U	90 nm	p <sup>+</sup> Si, p <sup>+</sup> Si/Ti+Au
[93]	ZrO <sub>2</sub>	1 h Lagerung in (A) + 1 h bei 500 °C (B)	(A)=N <sub>2</sub> , (B)=U	90 nm	Glas, AuPd/Al
[94]	ZrO <sub>2</sub>	10 min bei 80 °C (A) + 1 h bei 500 °C (B)	(A)=N <sub>2</sub> , (B)=U	90 nm	Glas, Ti+AuPd/Al
[95]	ZrO <sub>2</sub>	1 h Lagerung in (A) + 1 h bei 500 °C (B)	(A)=N <sub>2</sub> , (B)=U	90 nm	Glas Ti+AuPd/Al
[96]	ZrO <sub>2</sub>	5 Schichten je 1 min bei 290 °C + 5 min bei 450 °C	X	100 nm	C: ITOglas, ITO/Cr+Au (TFT: SiO <sub>2</sub> , ITO/ITO)
[97]	ZrO <sub>2</sub>	300 °C‡	X	120 nm	Glas, ITO/ITO

\* ZrO<sub>x</sub>: Zirkoniumoxid

† U: Umgebungsatmosphäre, X: Angabe fehlt

‡ Zeitangabe fehlt

Tabelle 3.1: Literaturübersicht über lösungsbasierte ZrO<sub>2</sub>-Dielektrika und deren Umsetzungsprozess, Prozessatmosphäre, Schichtdicken, sowie die verwendeten Substrate und Elektroden.

schritt der Gelbildung. Weiterführende Informationen über Sol-Gel-Prozesse finden sich beispielsweise in [106].

Die Umsetzung des in allen Publikationen per Rotationsbeschichtung aufgetragenen Films findet meist thermisch statt. Hierbei fällt auf, dass, im Gegensatz zu dem für diese Arbeit genutzten Prozess, häufig sehr große Prozesszeiten von 1 h bis 12 h verwendet werden. Dies ist jedoch ungeeignet für die Fertigung von gedruckter Elektronik, bei welcher der Fokus auf einer schnellen und kostengünstigen Produktion liegt. Kurze Prozesszeiten werden nur von Jang et al. [96] und Tue et al. [100] genutzt, hier allerdings mit hohen Temperaturen von 450 °C bzw. 550 °C. Alternativ oder unterstützend zur thermischen Umwandlung findet bei Sol-Gel-Prozessen auch die Behandlung mit ultravioletter (UV) Licht Anwendung. Mit diesem Schritt soll eine größere Dichte des Films erreicht werden [88, 90]. Die betreffenden Publikationen arbeiten mit sehr geringen Schichtdicken <15 nm [88, 90, 89, 91, 101] im Vergleich zu den übrigen Publikationen, die größtenteils Bauteile mit Schichtdicken von 90 nm bis über 250 nm untersuchen. Eine grafische Über-

Quelle	Dielektrikum*	Umsetzung	Prozessatmosphäre†	d(nm)	Substrat, Elektroden (unten/oben)
[32]	Peroxo- $\text{ZrO}_2$	12x5 min bei 250 °C + 1x2 h bei 350 °C	U	210 nm	p <sup>+</sup> Si, p <sup>+</sup> Si/Al
[98]	$\text{ZrO}_2$ (Bor dotiert)	5min bei 150 °C + 2 h bei 250 °C	U	120 nm (TFT: 67,5 nm)	C: p <sup>+</sup> Si, p <sup>+</sup> Si/Al (TFT: PI‡ Al/Al)
[99]	$\text{ZrO}_2$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{ZrO}_2$	5 min bei 250 °C + 2 h bei 350 °C	X	250 nm	C: p <sup>+</sup> Si, p <sup>+</sup> Si/Al (TFT: Glas, ITO:F/Al)
[100]	LZO	10 min bei 550 °C	O	120 nm	$\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_x$ + Pt/ITO
[101]	$\text{AlO}_x$ + $\text{ZrO}_x$	UV (90 min)	U	$\text{AlO}_x$ : 4,4 nm, $\text{ZrO}_x$ : fehlt	PEN‡ Al/Al
[102]	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	2 min in Sauerstoffplasma + 12 h bei 250 °C	O	~10 nm	PI‡ Cr + Au/Al
[103]	$\text{HfO}_x$	2 min bei 230 °C + 2 h bei 300 °C	X	65 nm	Glas, Mo/IZO
[7]	SBA	2x30 min bei 200 °C	X	75 nm	ITO-Glas, ITO/Al
[104]	$\text{Y}_2\text{O}_3$	3x10 min bei 300 °C + 1 h bei 500 °C	U	220 nm	ITO-Glas, ITO/Al
[105]	$\text{AlO}_x$	10 min bei 130 °C (C) + 1 h bei 250 °C (D)	(C)=X, (D)=V	~200 nm	ITO-Glas, ITO/Al

\* LZO: Lanthanum-Zirkonium-Oxide,  $\text{AlO}_x$ : Aluminiumoxid,  $\text{ZrO}_x$ : Zirkoniumoxid,  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ : Hafnium-Zirkonium-Oxide,  $\text{HfO}_x$ : Hafniumoxid, SBA: Sodium-Beta-Alumina,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Dyttriumtrioxid

† U: Umgebungsatmosphäre, X: Angabe fehlt, O: Sauerstoffatmosphäre, V: Vakuum

‡ PI: Polyimid, PEN: Polyethylenaphthalat (Kunststoffe)

Tabelle 3.2: Literaturübersicht über lösungsbasierte Dielektrika die  $\text{ZrO}_2$  enthalten sowie einige ausgewählte Alternativen ohne  $\text{ZrO}_2$  und deren Umsetzungsprozess, Schichtdicken, Prozessatmosphäre, Substrate und Elektroden.

sicht über die Verfahren, die zur Umsetzung der in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 aufgeführten Dielektrika genutzt wurden, zeigt Abbildung 3.2. Die Angaben bezüglich der Prozessatmosphäre sind in einigen Publikationen unvollständig, meist wird jedoch unter Umgebungsatmosphäre prozessiert.

Als Substrat dient in den hier berücksichtigten Veröffentlichungen meist Glas, in zwei Fällen sogar Kunststoffe (Polyimid und Polyethylenaphthalat) [102, 101]. Von Park et al. [98] wird ebenfalls der Kunststoff Polyimid als Substrat für die Herstellung von Transistoren genutzt, Kondensatoren werden hier jedoch nur auf Silizium gefertigt.

Für die Elektroden werden verschiedene leitfähige Materialien verwendet. Kri-

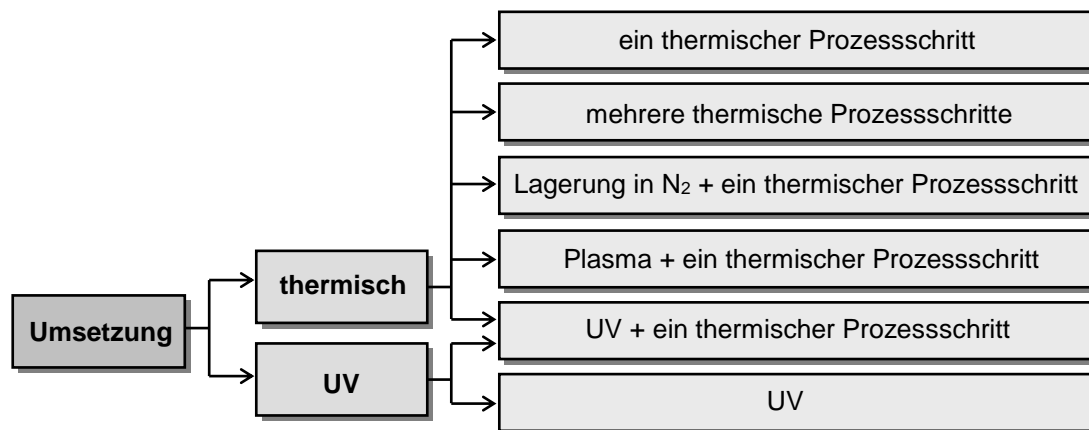


Abbildung 3.2: Grafische Übersicht über Umsetzungsprozesse, die in den Publikationen, die in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 aufgeführt werden, genutzt werden.

tisch ist hier vor allem der Einsatz von Aluminium als untere bzw. Gate-Elektrode zu betrachten, wie es in manchen Arbeiten genutzt wird [88, 91, 101]. Aluminium neigt ebenso wie  $\text{SiO}_2$  dazu, unter normalen Umgebungsbedingungen eine dünne native Oxidschicht zu bilden [107]. Bei Aluminiumoxid wiederum handelt es sich auch um ein Dielektrikum [108, 109]. Ein Einfluss dieser Oxidschicht ist in den vorliegenden Publikationen mit unterer Aluminiumelektrode nicht überprüft worden.

Da ein wesentliches Ziel dieser Arbeit die Untersuchung des Einflusses von Umgebungsbedingungen auf das fertige Bauteil darstellt, ist vor allem der Vergleich unter Berücksichtigung der Messatmosphäre interessant. Dies ist jedoch nur in sehr geringem Umfang möglich, da in der Mehrheit der verfügbaren Publikationen diese Angabe fehlt (siehe Tabelle 3.3 und 3.4).

Außerdem wird das Dielektrikum häufig nicht vollständig charakterisiert, bevor es in einem Transistor als Gate-Dielektrikum in Kombination mit einem Halbleiter genutzt wird. Dabei wird außer Acht gelassen, dass es sich bei einem Transistor um ein sehr komplexes Bauteil handelt. Eine klare Abgrenzung von Einflüssen des Dielektrikums, des Halbleiters oder des Kontakts dieser beiden Materialien ist nur noch schwer möglich. In den Tabellen 3.3 und 3.4 sind detailliert alle Daten der analysierten Publikationen aufgeführt, die durch Messungen an Kondensatorstrukturen ermittelt wurden.

Wie bereits erwähnt, sollte bei der Charakterisierung eines Dielektrikums eine frequenzabhängige Messung der Kapazität stattfinden. In etlichen Publikationen wird darauf jedoch verzichtet. Oft finden stattdessen spannungsabhängige Kapazitätsmessungen, sogenannte C-V-Messungen (Kapazität-Spannungs-Messungen), statt. Dies ist jedoch kritisch zu beurteilen, da solche Messungen fehlerbehaftet sein können, falls der Leckstrom so groß wird, dass er den zu messenden Verschiebungsstrom des Kondensators übertrifft [110]. In vier Publikationen, die C-V

Quelle	Messbedingungen*	Messung von $C^\dagger$	Frequenzabhängigkeit von $C^{\ddagger\S}$	Permittivität $^\ddagger$	Leckstromdichte $^\ddagger$	Durchbruchfeldstärke $^\ddagger$
[88]	U	C-f (50 Hz- 100 kHz)	~15 %	9,15 (50 Hz)	$2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: \sim 3 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2},$ $5,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: 100 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$	$>5,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$
[89]	X	C-f (20 Hz- 100 kHz)	~3 %	~12,5	$1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: \sim 1 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2},$ $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: \sim 1 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$	$7,2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$
[90]	X	C-f (50 Hz- 100 kHz)	~15 %	9,8 (50 Hz)	$1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: \sim 2 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2},$ $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: \sim 5 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$	$9,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$
[91]	U	C-V (1 kHz)	X	8,79 (1 kHz)	bis $5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ $<1000 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$	$18 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$
[92]	U (TFT)	X	X	X	X	X
[93]	X	C-f (100 Hz -1 MHz)	<10 %	X	X	X
[94]	X	C-f 100 Hz -1 MHz	<5 %	~24	$0,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}: \sim 10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$	$>0,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$
[95]	U	C-V	X	X	X	X
[96]	U	X	X	X	Angaben unvollständig $^\P$	$>0,3 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$
[97]	X	C-V (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz)	<3 %	20,5 (100 kHz)	$0,08 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}:$ $\sim 100 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$	$>0,08 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$

\* U: Umgebungsatmosphäre, X: Angabe fehlt

$^\dagger$  C-f: frequenzabhängige Kapazitätsmessung, C-V: spannungsabhängige Kapazitätsmessung

$^\ddagger$  X: Messung fehlt

$^\S$  zwischen 10 kHz und 100 Hz

$^\P$  Da hier die Angaben unvollständig sind, sind die Daten nicht vergleichbar.

Tabelle 3.3: Literaturübersicht über Messergebnisse an Kondensatorstrukturen mit lösungsprozessierten reinen  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrika

Messergebnisse angeben, finden überhaupt keine Leckstrommessungen statt [95, 100, 101, 103], in allen weiteren fehlen entsprechende Diskussionen hinsichtlich der Korrektheit der Messungen.

In Publikationen, in denen eine frequenzabhängige Messung gezeigt wird, wird meist auf eine Auswertung der Frequenzabhängigkeit verzichtet. Deshalb wurde für die vorliegende Arbeit zu Vergleichszwecken jeweils eine grobe Abschätzung der Frequenzabhängigkeit der Kapazität vorgenommen. Hierzu wurde, soweit verfügbar, die Kapazität bei 100 Hz mit der Kapazität bei 10 kHz verglichen und die prozentuale Abweichung, ausgehend von der höheren Kapazität, bestimmt. Die entsprechenden Daten finden sich in Tabelle 3.3 und 3.4. Abweichend davon standen in [97, 103, 102] nur Messdaten in einem höheren Frequenzbereich zur

Quelle	Mess- beding- ungen*	Messung von $C^\dagger$	Frequenz- abhängigkeit von $C^{\ddagger\S}$	Per- mittivi- tät $^\ddagger$	Leck- strom- dichte $^\ddagger$	Durch- bruch- feld- stärke $^\ddagger$
[32]	X	C-f (50 Hz- 1 MHz)	<1 %	14,8 (10 kHz)	1 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 2 \frac{nA}{cm^2}$ , 2 $\frac{MV}{cm}$ : $7,7 \frac{nA}{cm^2}$	$2,8 \frac{MV}{cm}$
[98]	X	C-f (100 Hz- 1 MHz)	<5 %	12,1	1 $\frac{MV}{cm}$ : $210 \frac{nA}{cm^2}$ , 2 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 3 \frac{\mu A}{cm^2}$	$3,94 \frac{MV}{cm}$
[99]	X	C-f (20 Hz- 1 MHz)	<5 %	14,8 (10 kHz)	1 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 10 \frac{nA}{cm^2}$ , 2 $\frac{MV}{cm}$ : $58,4 \frac{nA}{cm^2}$	$3,4 \frac{MV}{cm}$
[101]	V	C-V	X	X	X	X
[100]	X	C-V	X	$\sim 19$ 1 kHz	X	X
[102]	X	C-V (10 kHz, 1 MHz)	$\sim 10$ %	14,3 (10 kHz), 12,8 (1 MHz)	1 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 1 \frac{\mu A}{cm^2}$ , 2 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 2 \frac{\mu A}{cm^2}$	$\sim 5,5 \frac{MV}{cm}$
[103]	X	C-V (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz)	$\sim 10$ %	14 (10 kHz)	X	X
[7]	X (C), U (TFT)	C-f (100 Hz- 1 MHz)	$\sim 10$ %	170 (50 Hz)	1 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 14 \frac{mA}{cm^2}$ , 2 $\frac{MV}{cm}$ : $\sim 21 \frac{mA}{cm^2}$	$> 2 \frac{MV}{cm}$
[104]	X	C-V	X	10 (100 kHz)	$0,9 \frac{MV}{cm}$ : $\sim 3 \frac{\mu A}{cm^2}$	$> 9 \frac{MV}{cm}$
[105]	X (C), U (TFT)	C-f (100 Hz- 1 MHz]	$\sim 15$ %	8,7 (1 Hz: extrapoliert)	1 $\frac{MV}{cm}$ : $1 \frac{nA}{cm^2}$ , 2 $\frac{MV}{cm}$ : $3 \frac{nA}{cm^2}$	$> 4 \frac{MV}{cm}$

\* U: Umgebungsatmosphäre, X: Angabe fehlt, V: Vakuum ( $1 \times 10^{-5}$  mbar)

$^\dagger$  C-f: frequenzabhängige Kapazitätsmessung, C-V: spannungsabhängige Kapazitätsmessung

$^\ddagger$  X: Messung fehlt

$^\S$  zwischen 10 kHz und 100 Hz

Tabelle 3.4: Literaturübersicht über Messergebnisse an Kondensatorstrukturen mit lösungsprozessierten Dielektrika, die  $ZrO_2$  enthalten, sowie einige ausgewählte Alternativen ohne  $ZrO_2$ .

Verfügung. Eine Messung bei niedrigen Frequenzen, wie sie laut IEEE [53] sinnvoll wäre, fand nicht statt. Deshalb konnte für diese Arbeiten die Abhängigkeit nur in einem eingeschränkten Frequenzbereich betrachtet werden. Trotz einer teilweise doch deutlichen Frequenzabhängigkeit von beispielsweise 15 % [90, 105] wird dies in den betreffenden Publikationen meist nicht behandelt. Eine Ausnahme bildet hier, trotz einer recht geringen Frequenzabhängigkeit, eine Arbeit von Liu et al. [89]. Dort wird erwähnt, dass die Ursache hierfür in Hydroxylgruppen oder Sauerstofffehlstellen zu suchen ist. Von Park et al. [32] wird auf mobile Ionen als Ursache

für eine steigende Kapazität mit sinkender Frequenz hingewiesen. Ebenso von Pal et al. [7], in deren Arbeit eine Frequenzabhängigkeit von ca. 10 % zu beobachten ist. Auffällig ist auch, dass bei den wenigen Publikationen die Kondensatoren unter Umgebungsbedingungen charakterisiert haben, eine Frequenzabhängigkeit von mindestens 10 % zu beobachten ist [7, 88, 105]. Da in allen übrigen aufgeführten Publikationen entweder die Angabe bezüglich Messatmosphäre oder die frequenzabhängige Kapazitätsmessung fehlt, ist eine weiterführende Beurteilung nicht möglich.

Die niedrigste relative Permittivität für lösungsprozessiertes  $\text{ZrO}_2$  wird von Xu et al. [91] mit 8,79 bestimmt. Dieser Wert wurde allerdings bei 1 kHz extrahiert und auf eine Frequenzabhängigkeitsuntersuchung der Kapazität verzichtet. Den höchsten Wert für  $\text{ZrO}_2$  erreichen Lee et al. [94] mit ca. 24, die Frequenzabhängigkeit in dieser Publikation ist relativ gering. Erreicht wird dies mit einer Prozessstemperatur von 500 °C, einer Temperatur, bei der nicht mehr gewährleistet ist, dass das  $\text{ZrO}_2$  amorph ist [32]. Alle übrigen  $\text{ZrO}_2$ -Publikationen zeigen relative Permittivitäten die zwischen diesen beiden Werten liegen. Liu et al. [88] nennen als mögliche Ursache für eine geringe relative Permittivität, die den allgemeinen Literaturwert von amorphem  $\text{ZrO}_2$  von ca. 20 [10, 111] unterschreitet, die Mikrostruktur des Films.

Für den Vergleich der Leckstromdichte wurde jeweils aus den in den Publikationen angegebenen Daten der Wert bei einer Feldstärke von  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  und bei  $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  abgeschätzt. Eine Übersicht über alle verfügbaren Daten ist in den Tabellen 3.3 und 3.4 zu finden. In vielen Publikationen finden sich nur einzelne Werte bei bestimmten Feldstärken, die dann ebenfalls in diesen Tabellen vermerkt wurden. Oft wurde jedoch das Leckstrom- bzw. Durchbruchverhalten nicht untersucht. Deshalb stehen für  $\text{ZrO}_2$ , das nicht auf Silizium prozessiert wurde, nur wenige Daten zur Verfügung. Das beste veröffentlichte Ergebnis zeigen Liu et al. [88], wo bei einer Feldstärke von  $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  nur eine Leckstromdichte von ca.  $3 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  gemessen wurde. Hierbei handelt es sich aber um eine der Veröffentlichungen, die eine UV-Behandlung der Schichten nutzen. Alle rein thermisch erzeugten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten weisen höhere Leckstromdichten bei teilweise niedrigeren Feldstärken auf. Lee et al. [94] messen bei  $0,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  eine Leckstromdichte von  $10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  und Xifeng et al. [97] erreichen bereits bei  $0,08 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$   $100 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$ .

Eine relativ niedrige Leckstromdichte von ca.  $1 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  wird mit dem alternativen high-k Dielektrikum  $\text{AlO}_x$  von Bae et al. [105] angegeben. Dort findet allerdings ein Teil des Prozesses im Vakuum statt, was dem Ziel eines kostengünstigen Prozesses widerspricht. Diese Publikation und eine von Liu et al. [88] sind auch die einzigen, der Autorin bekannten Publikationen, die der Forderung von Wager et al. [8] nach einer Leckstromdichte von weniger als  $10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  genügen und nicht auf Silizium prozessiert wurden. Liu et al. [88] nutzen jedoch Aluminium als untere Elektrode. In Publikationen, bei denen auf Silizium prozessiert wurde, werden die geforderten Leckstromdichten von Wager et al. [8] in der Regel eingehalten. Der Einfluss der nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist hierbei aber nicht bekannt.

Die höchste Durchbruchfeldstärke von  $\text{ZrO}_2$ , ohne Silizium als Substrat zu nut-

zen, zeigen Xu et al. [91] mit  $18 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  mithilfe eines UV-Prozesses und überschreiten damit deutlich den Minimalwert von  $4 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ , der in Kapitel 3.1 genannt wurde. Auch Liu et al. [88] übertreffen diesen Wert ebenfalls mit einem UV-Prozess und messen bis  $5,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  keinen Durchbruch. Hier wird jedoch, wie bereits erwähnt, Aluminium als untere Elektrode genutzt.

Bei allen übrigen Publikationen zu  $\text{ZrO}_2$  wird entweder keine entsprechende Messung durchgeführt oder nur bis zu einer Feldstärke deutlich kleiner als  $4 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  gemessen. Meena et al. [102] erreichen mit einem Hafnium-Zirkonium-Oxid eine Durchbruchfeldstärke von ca.  $5,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ . Bei den analysierten Publikationen bezüglich weiterer alternativer high-k Dielektrika erfüllen Tsay et al. [104] und Bae et al. [105] mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlO}_x$  ebenfalls die Forderung aus Kapitel 3.1. Bei Pal et al. [7] ist die angelegte Feldstärke zu niedrig, um eine Aussagen treffen zu können.

Eine Übersicht über die wichtigsten publizierten Parameter bei der Charakterisierung von Transistoren, die mit lösungsprozessiertem  $\text{ZrO}_2$  hergestellt wurden, findet sich in Tabelle 3.5 und 3.6.

Alle hier analysierten Publikationen nutzen einen unten liegenden Gate-Kontakt (bottom-gate) und die meisten oben liegende Source/Drain-Kontakte (top-contact). Nur bei [92, 96, 97] wurden die Source-/Drain-Kontakte unter der aktiven Halbleiterschicht aufgebracht (bottom-contact). Alle Transferkennlinien von Transistoren mit reinem  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{ZrO}_x$  wurden bei einer Gate-Source-Spannung von maximal 5 V gemessen. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität eines Dielektrikum sollte nach Hastings [15] die maximale Betriebsspannung  $V_{max}$  begrenzt sein auf:

$$V_{max} = \frac{1}{2} \cdot d \cdot E_{BD} \quad (3.1)$$

$d$  ist hierbei die Dicke des Dielektrikums und  $E_{BD}$  die Durchbruchfeldstärke. Vergleicht man jeweils die anliegende maximale Gate-Spannung mit dem nach Formel 3.1 bestimmten Wert für die maximale erlaubte Gate-Spannung, so fällt auf, dass in zwei der analysierten Publikationen [88, 94] der Messbereich für das Durchbruchverhalten zu klein gewählt wurde, um die anliegende Gate-Spannung zu bewerten. In der Arbeit von Liu et al. [90] übersteigt die Gate-Spannung die nach Formel 3.1 bestimmte maximale Betriebsspannung  $V_{max}$ .

Das Verhältnis von Kanalweite zu Kanallänge beträgt zwischen 25 [94] und 2 [96]. Die ermittelte Ladungsträgermobilität hängt stark vom verwendeten Halbleiter ab: für Transistoren, die wie in der vorliegenden Arbeit IZO als Halbleiter nutzen, ermitteln Park et al. [99] eine Ladungsträgermobilität von  $3,27 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  mit einer Schwellspannung von 3,64 V und einem On/Off-Verhältnis von  $1,2 \times 10^7$ . In einer weiteren Publikation derselben Arbeitsgruppe wird eine etwas höhere Ladungsträgermobilität von  $7,21 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  mit einer Schwellspannung von 3,22 V und einem On/Off-Verhältnis von  $6,5 \times 10^6$  erreicht [32].

Viele der vorliegenden Publikationen verzichten auf eine Hysteresemessung in der Transferkennlinie, die beispielsweise Auskunft über Ladungsträgerfallen an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter geben könnte. Lediglich von Ha et al. [95] wird ein beobachtetes Hystereseverhalten untersucht, in diesem Fall als

Quelle	Struktur*	$V_{\max}^\dagger$ ( $V_{gs}$ )	Halbleiter <sup>‡</sup>	$\mu$ , $V_{th}$ , On/Off,	W/L	Hysteresis <sup>§</sup> , maximaler Leckstrom <sup>§</sup>
[88]	bgtc	1,5 V (−1 V bis 4 V)	ITZO (gesputtert)	$\mu = 48,9 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 1,4 \text{ V}$ , On/Off= $10^6$	1000 $\mu\text{m}$ / 100 $\mu\text{m}$	X, X
[89]	bgtc	4,3 V (−0,5 V bis 1,5 V)	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\mu = 23,6 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 0,13 \text{ V}$ , On/Off= $\sim 10^7$	1000 $\mu\text{m}$ / 250 $\mu\text{m}$	$\Delta V_{gs} < 0,25 \text{ V}$ , X
[90]	bgtc	2,6 V (0 V bis 3 V)	$\text{In}_2\text{O}_3$ / IZO	$\mu = 37,9 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 1,3 \text{ V}$ , On/Off= $10^9$	1000 $\mu\text{m}$ / 250 $\mu\text{m}$	X, $I_g < 0,01 \cdot I_{ds}$
[91]	bgtc	4,5 V (−1 V bis 3 V)	ZnO	$\mu = 0,45 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 0,1 \text{ V}$ , On/Off= $10^5$	1200 $\mu\text{m}$ / 80 $\mu\text{m}$	X, $I_g < 0,01 \cdot I_{ds}$
[92]	bgtc	X, (−4 V bis 4 V)	CNT	$\mu = 23,6 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 3,1 \text{ V}$ , On/Off= $\sim 10^5$	3000 $\mu\text{m}$ / 150 $\mu\text{m}$	$\Delta V_{gs} \sim 2 \text{ V}$ , X
[93]	bgtc	X (−1,5 V bis 5 V)	ZTO	$\mu = 16,2 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , <sup>¶</sup> $V_{th}$ =fehlt, On/Off $\sim 10^7$	1000 $\mu\text{m}$ / 50 $\mu\text{m}$	$\Delta V_{gs} < 0,5 \text{ V}$ , X
[94]	bgtc	>2,3 V (−1,5 V bis 5 V)	ZTO	$\mu = 2,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , <sup>¶</sup> $V_{th} \sim 1 \text{ V}$ , On/Off= $\sim 10^7$	200 $\mu\text{m}$ / 8 $\mu\text{m}$	X, X
[95]	bgtc	X (−1 V bis 7 V)	ZTO	$\mu \sim 10 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 0,1 \text{ V}$ , On/Off= $10^9$	80 $\mu\text{m}$ / 4 $\mu\text{m}$	$\Delta V_{gs} \sim 1 \text{ V}$ , X
[96]	bgbc	1,5 V (−0,75 V bis 1,5 V)	$\text{SnO}_2$	$\mu \sim 103 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , <sup>¶</sup> $V_{th}$ =fehlt, On/Off= $10^4$ - $10^5$	200 $\mu\text{m}$ / 100 $\mu\text{m}$	X, X
[97]	bgbc	>0,5 V (−2 V bis 5 V)	IGZO	$\mu = 0,8 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 0,1 \text{ V}$ , On/Off= $10^4$	300 $\mu\text{m}$ / 50 $\mu\text{m}$	X, X

\* bgtc: bottom-gate top-contact, bgbc: bottom-gate bottom-contact

<sup>†</sup>  $V_{max}$  für das Dielektrikum wurde mit Formel 3.1 berechnet. (X: Angaben für die Berechnung von  $V_{max}$  unvollständig.)

<sup>‡</sup> ITZO: Indium-Zinn-Zink-Oxid,  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Diindiumtrioxid, ZnO: Zinkoxid, CNT: Kohlenstoffnanoröhren, ZTO: Zink-Zinn-Oxid,  $\text{SnO}_2$ : Zinndioxid, IGZO: Indium-Gallium-Zink-Oxid

<sup>§</sup> X: Messung fehlt oder ist unvollständig

<sup>¶</sup> Die Ladungsträgermobilität ist hier von der Gate-Source-Spannung abhängig.

Tabelle 3.5: Literaturübersicht über Messergebnissen an TFTs mit lösungsprozessierten reinen  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrika.

abhängig von der maximalen Gate-Spannung präsentiert und entsprechend bewertet. Trotz einer relativ großen Hysteresis von ca. 2 V im Vergleich zur angelegten Gate-Source-Spannung von −5 V bis 5 V wird diese von Jang et al. [92] nicht berücksichtigt.

In den meisten Publikationen, die  $\text{ZrO}_2$  als lösungsprozessiertes Dielektrikum



Quelle	Struktur*	$V_{\max}^{\dagger}$ ( $V_{gs}$ )	Halbleiter <sup>‡</sup>	$\mu$ , $V_{th}$ , On/Off,	W/L	Hysteresis <sup>§</sup> , maximaler Leckstrom <sup>§</sup>
[32]	bgtc	29,4 V (−20 V bis 20 V)	IZO	$\mu = 7,21 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 3,22 \text{ V}$ , On/Off $\sim 10^7$	1000 $\mu\text{m}$ / 150 $\mu\text{m}$	<0,3 V X
[98]	bgtc	13,3 V (−10 V bis 10 V)	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\mu = 15,95 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 7,9 \text{ V}$ , On/Off $\sim 10^7$	1000 $\mu\text{m}$ / 150 $\mu\text{m}$	X, X
[99]	bgtc	42,5 V (−10 V bis 10 V)	IZO	$\mu = 3,27 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 3,64 \text{ V}$ , On/Off $= 10^7$	150 $\mu\text{m}$ / 20 $\mu\text{m}$	X, $I_g < 0,01 \cdot I_{ds}$
[101]	bgtc	X (−0,5 V bis 1,2 V)	ZnO	$\mu = 4\text{--}5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , <sup>¶</sup> $V_{th} = 0,05 \text{ V}$ , On/Off $> 10^4$	1000 $\mu\text{m}$ / 50 $\mu\text{m}$	$\Delta V_{gs} < 0,1 \text{ V}$ , X
[100]	bgtc	X (−10 V bis 10 V)	ZIZO	$\mu = 6,23 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , $V_{th} = 2 \text{ V}$ , On/Off $= 10^9$	60 $\mu\text{m}$ / 5 $\mu\text{m}$	$\Delta V_{gs} < 0,2 \text{ V}$ , X

\* bgtc: bottom-gate top-contact, bgbc: bottom-gate bottom-contact

<sup>†</sup>  $V_{\max}$  wurde für das Dielektrikum mit Formel 3.1 berechnet. (X: Angaben sind für die Berechnung von  $V_{\max}$  nicht vollständig.)

<sup>‡</sup>  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Diindiumtrioxid, ZnO=Zinkoxid, ZIZO=Zirkonium-Indium-Zink-Oxid

<sup>§</sup> Messung fehlt oder ist unvollständig.

<sup>¶</sup> Die Ladungsträgermobilität ist hier von der Gate-Source-Spannung abhängig.

Tabelle 3.6: Literaturübersicht über Messergebnissen an TFTs mit lösungsprozessierten Dielektrika, die  $\text{ZrO}_2$  enthalten.

im Transistor untersuchen, wird während der Charakterisierung auf eine Messung des Gate-Stroms - also des Leckstroms durch das Dielektrikum - verzichtet. Nur Liu et al. [90], Xu et al. [91] und Park et al. [99] messen über den vollständigen Gate-Spannungsbereich und zeigen, dass der Leckstrom um mindestens zwei Größenordnungen kleiner ist, als der Drain-Source-Strom. Nach der Forderung aus Kapitel 3.1 sollte er im Idealfall aber mindestens drei Größenordnungen kleiner sein.

### 3.3 Messempfehlung

In allen in Kapitel 3.2 aufgeführten Publikationen fehlt mindestens eine Angabe oder Messung, die zur vollständigen und aussagekräftigen Charakterisierung eines Dielektrikums sinnvoll wäre. Im Folgenden wird deshalb eine Messempfehlung zusammengestellt, die alle nötigen Angaben zur Herstellung, zu durchzuführenden Messungen und aufzuführenden Ergebnissen umfasst.

Um eine objektive Vergleichbarkeit für anorganische gedruckte Dielektrika zu ermöglichen, sollten mindestens folgende Angaben in Publikationen immer aufgeführt werden:

- ⇒ der vollständige Umsetzungsprozess mit allen Einzelschritten
- ⇒ die Atmosphäre, in der alle Einzelschritte des Umsetzungsprozesses durchgeführt wurden
- ⇒ die Schichtdicke des hergestellten Dielektrikums
- ⇒ die Kondensatorfläche
- ⇒ das Substrat - hierbei sollte auf den Einsatz von Silizium verzichtet werden
- ⇒ die Elektrodenmaterialien - hierbei sollte auf den Einsatz von Aluminium als untere Elektrode verzichtet werden
- ⇒ die Atmosphäre, in der die Messungen stattfanden

Zusätzlich sollten folgende Messergebnisse immer am Bauteil Kondensatoren bestimmt und angegeben werden:

- ⇒ die Permittivität sowie deren Frequenzabhängigkeit, insbesondere auch unter Berücksichtigung eines Frequenzspektrums, welches nicht nur hohe Frequenzen beinhaltet
- ⇒ die Durchbruchfeldstärke, die auch für die Wahl der maximalen Betriebsspannung am Transistor erforderlich ist
- ⇒ die Leckstromdichte, zumindest bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ , besser jedoch der gesamte Bereich bis zum Durchbruch

Erst auf Basis dieser am Kondensator bestimmten Parameter sollten Transistoren untersucht werden, da sonst die Messergebnisse nicht aussagekräftig sind. Für die Transistormessungen sollte zusätzlich die maximale Betriebsspannung, berechnet aus der Durchbruchfeldstärke nach Formel 3.1, berücksichtigt werden. Neben strukturellen Angaben zum Transistor, sowie den üblichen Parametern wie Ladungsträgermobilität, Schwellspannung und On/Off-Verhältnis, sind vor allem zwei Messungen erforderlich, wenn das Dielektrikum im Transistor untersucht werden soll:

- ⇒ eine Messung des Leckstroms  $I_g$
- ⇒ eine Hysteresemessung

Mit diesen Messungen kann überprüft werden, ob sich das Dielektrikum in den Bauteilen Kondensator und Transistor ähnlich verhält. Sie ermöglichen einen Vergleich zwischen einzelnen Arbeiten. Da ein Einfluss der Materialkombination zwischen Halbleiter und Dielektrikum nie ausgeschlossen werden kann, sind solche Messungen zwingend erforderlich. Vor allem ohne eine Messungen von  $I_g$  sind die Ergebnisse der Transistormessung, besonders wenn die Eignung eines Dielektrikums gezeigt werden soll, nicht aussagekräftig.

## 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein ausführlicher Überblick über Literatur gegeben, die sich mit lösungsprozessierten Dielektrika beschäftigt, die für gedruckte Elektronik geeignet ist. Keine der analysierten Publikationen ist sowohl vollständig hinsichtlich der durchgeführten Messungen, als auch in den Angaben der Messbedingungen. Zusätzlich dazu müssen die Ergebnisse teilweise kritisch beurteilt werden. Dies verdeutlicht, dass aus Lösung prozessierte Dielektrika für den Einsatz in gedruckten Schaltungen bislang zu wenig Aufmerksamkeit zu Teil wurde. Trotzdem lassen sich manche Parameter für Vergleichszwecke in dieser Arbeit nutzen.

In der Arbeit von Liu et al. [88] fehlen lediglich die Gate-Strom- und Hysteresemessung im TFT. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass Aluminium als untere Elektrode genutzt wurde, was aus dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Grund problematisch ist. Drei Arbeiten von Park et al. [32, 98, 99] beinhalten sehr umfangreiche Messungen an thermisch prozessierten Dielektrika. Hier wird jedoch nie reines  $\text{ZrO}_2$  verwendet. Bei zwei dieser Arbeiten wurden die Kondensatoren auf Silizium-Substraten charakterisiert. Nur in einem Fall wurde die FET-Funktionalität auf Glas-Substraten gezeigt. Des Weiteren fehlt, wie auch bei Publikationen anderer Gruppen, die Angabe über die Messatmosphäre.

Die Rahmenbedingungen bezüglich Material, Schichtherstellung und Substrat in der vorliegenden Arbeit entsprechen am ehesten den Publikationen von Lee und Dodabalapur [93], Lee et al. [94] und Xifeng et al. [97]. Allerdings fehlen bei der erstgenannten Arbeit hinsichtlich der Charakterisierung des Dielektrikums die meisten Messungen. In den anderen beiden Arbeiten sind die entsprechenden Messungen vorhanden, jedoch unter Berücksichtigung der einleitend genannten Kriterien bezüglich eines idealen Dielektrikums und dessen Messung nicht ausreichend.

Insgesamt besteht in der Literatur eine heterogene, nur bedingt vergleichbare und unzureichend dokumentierte Datenlage zu lösungsprozessierten Dielektrika auf Basis von  $\text{ZrO}_2$  für den Einsatz in der gedruckten Elektronik. Deshalb wurde in diesem Kapitel zuletzt eine Messempfehlung zusammengestellt, die vergleichbare und reproduzierbare Daten ermöglichen soll.



## 4. Kapitel

# Charakterisierung von ZrO<sub>2</sub>-Schichten und -Kondensatoren

### Inhalt

---

4.1	Chemische Zusammensetzung des Dielektrikums . . . . .	44
4.2	Schichtdickenmessung . . . . .	44
4.3	Elektrische Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie .	47
4.3.1	Initialverhalten unter Schutzgas . . . . .	47
4.3.2	Untersuchung des atmosphärenabhängigen Verhaltens .	49
4.4	Untersuchung weiterer Schichteigenschaften . . . . .	55
4.4.1	Variation von Schichtanzahl und Präkursorkonzentration	55
4.4.2	Untersuchung der Änderung der chemischen Schichteigenschaften . . . . .	62
4.4.3	Verkapselung mit ZrO <sub>2</sub> . . . . .	64
4.5	Strom-Spannungs-Messungen . . . . .	67
4.5.1	Messungen unter Schutzgasatmosphäre . . . . .	67
4.5.2	Messungen unter Umgebungsbedingungen . . . . .	74
4.6	Zusammenfassung . . . . .	75

---

Das folgende Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der Charakterisierung von Kondensatoren mit ZrO<sub>2</sub>. Zu Beginn wird die chemische Zusammensetzung des Dielektrikums gezeigt, sowie die Schichtdicke der hergestellten Schichten diskutiert. Anschließend folgt die elektrische Charakterisierung per Impedanzspektroskopie, sowie weitere Schichtuntersuchungen auf Basis von Impedanzspektroskopie und anderen spektroskopischen Methoden. Am Ende dieses Kapitels werden die Ergebnisse der I-V-Messungen vorgestellt. Alle Untersuchungen fanden an Kondensatoren oder Schichten statt, die nach dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Herstellungsprozess gefertigt wurden. Alle Kondensatoren bestehen aus mehreren Schichten ZrO<sub>2</sub>.

## 4.1 Chemische Zusammensetzung des Dielektrikums

Abbildung 4.1 zeigt das Übersichtsspektrum einer XPS-Messung an einem Substrat mit 5 Schichten, hergestellt aus 10 wt%-iger  $\text{ZrO}_2$ -Lösung. Das Messergebnis stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen für  $\text{ZrO}_2$  überein [112]. Es handelt sich also bei dem umgesetzten Material hauptsächlich um  $\text{ZrO}_2$ . Im Übersichtsspektrum ist kein Hinweis auf Stickstoff zu erkennen. Damit wurde der Präkursor, der Stickstoff enthält, vollständig umgesetzt [27].

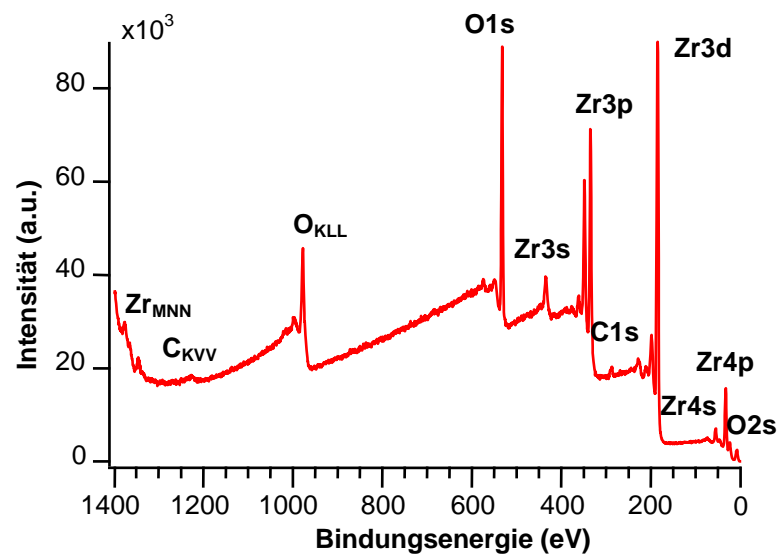


Abbildung 4.1: XPS-Übersichtsspektrum einer 5-lagigen  $\text{ZrO}_2$ -Schicht aus 10 wt%-iger Lösung

## 4.2 Schichtdickenmessung

Eine bekannte Schichtdicke ist Voraussetzung für die Berechnung der relativen Permittivität mit Formel 2.2 aus einer gemessenen Kapazität sowie die Berechnung der Durchbruchfeldstärke nach Formel 2.14. Nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung führt für die beiden Formeln ein Fehler in der Schichtdickenbestimmung zu einem relativen Fehler mit demselben Betrag beim jeweiligen Ergebnis. Die Schichtdickenmessung von Oxidfilmen ist nicht trivial [113] und jede Methode muss hinsichtlich ihrer Eignung, die von den Filmeigenschaften abhängt [114], kritisch beurteilt werden. Schichtdickenmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit für alle Proben mittels WLI durchgeführt. Die Genauigkeit dieser vergleichsweise einfachen Methode wurde anhand von Referenzmessungen mit REM und XRR überprüft.

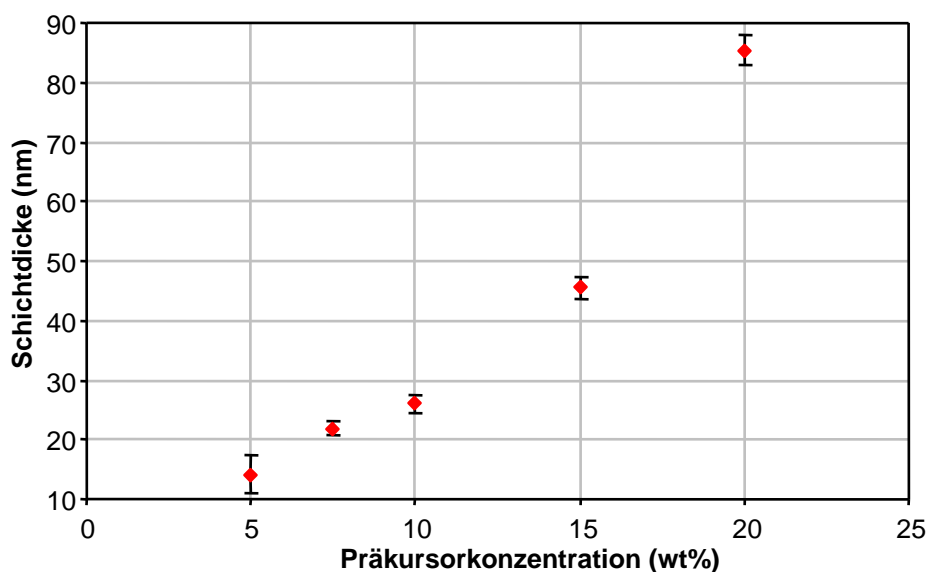


Abbildung 4.2: Präkursorkonzentrationsabhängige mittlere Schichtdicke einzelner Schichten gemessen per WLI. Der Fehlerbalken gibt jeweils den höchsten und niedrigsten gemessenen Wert aus 30 Messungen an.

Für die WLI-Messungen wurde nach dem Rotationsbeschichten und vor dem Kalzinieren mechanisch eine Linie im Nassfilm entfernt. Die Schichtdicke des  $\text{ZrO}_2$  auf ITO wurde auf jedem vermessenen Substrat an 30 Stellen bestimmt. Als Referenz diente die 140 nm dicke ITO-Schichtdicke. In Abbildung 4.2 ist die mittlere Schichtdicke aus diesen Messungen für Einzelschichten aus 5 wt%-iger, 7,5 wt%-iger, 10 wt%-iger, 15 wt%-iger und 20 wt%-iger  $\text{ZrO}_2$ -Lösung aufgetragen. Die Fehlerbalken stellen die maximale Abweichung dar. Die absoluten Messwertschwankungen sind unabhängig von der Schichtdicke und führen zu größeren relativen Messfehlern bei geringen Schichtdicken.

Die Messergebnisse zeigen einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Präkursorkonzentration. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die steigende Viskosität höher konzentrierter Lösungen. Sie ist einer der Parameter, der die Dicke von Schichten bei der Rotationsbeschichtung beeinflusst [115] und hängt von der Präkursorkonzentration ab [116]. Eine höhere Viskosität führt damit zu einer höheren Schichtdicke.

Die 20 wt%-ige Lösung ist nahe an der Löslichkeitsgrenze des  $\text{ZrO}_2$  in 2-Methoxyethanol. Deshalb wurde diese hohe Konzentration nicht weiter untersucht. Die beschriebene Messmethode eignet sich gut für einlagige Schichten, für mehrlagige Schichten ist sie aber ungeeignet.

Ergebnisse von Messungen mittels REM an mehrlagigen Schichten finden sich in Abbildung 4.3 a) und b). Die Messungen wurden an einer 4-lagigen Probe mit 15 wt%-iger Lösung und an einer 13 lagigen Probe mit 5 wt%-iger Lösung durchgeführt. Dabei wurde ebenfalls die 140 nm dicke ITO-Schicht als Referenz genutzt.

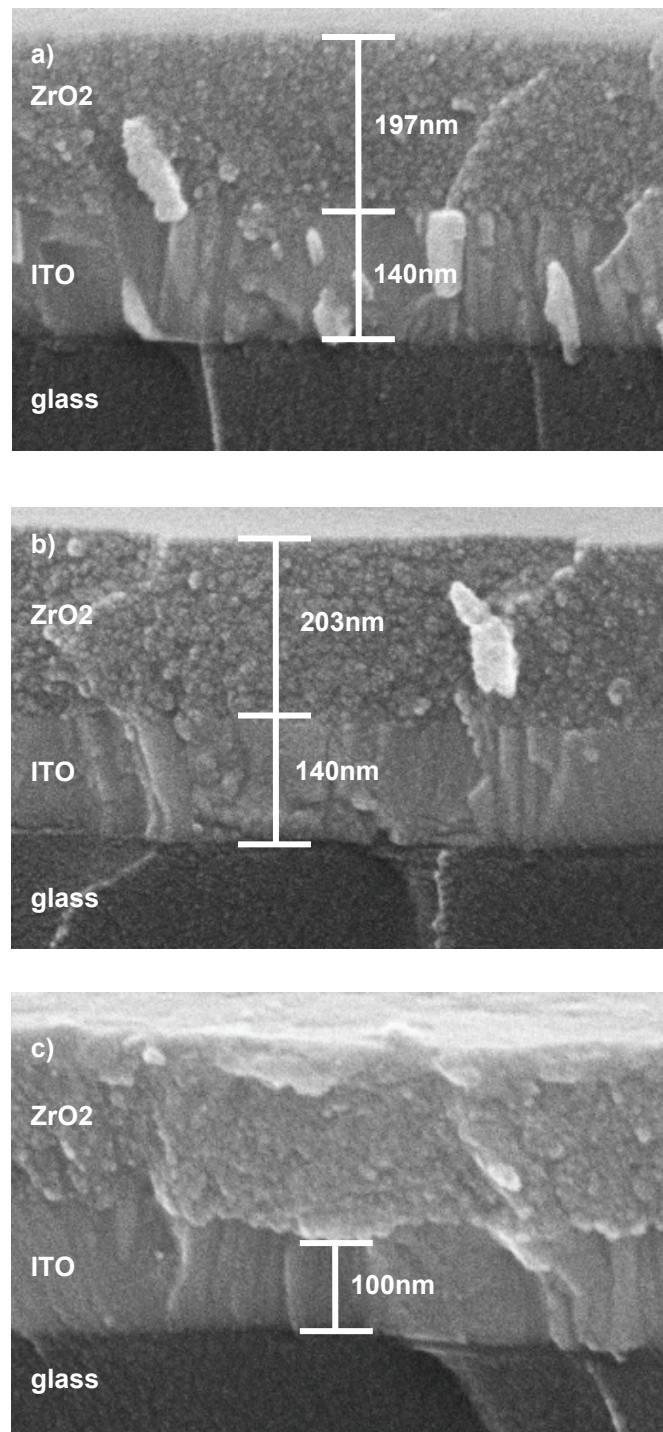


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von der Bruchkante durch  $\text{ZrO}_2$ -Schichten auf ITO-Elektroden zur Schichtdickenmessung mit a) 13 Lagen aus einer 5 wt%-igen  $\text{ZrO}_2$ -Lösung und b) 4 Lagen aus einer 15 wt%-igen  $\text{ZrO}_2$ -Lösung. c) REM-Aufnahme einer unsauber gebrochenen  $\text{ZrO}_2$ -Schicht mit 13 Lagen aus einer 5 wt%-igen  $\text{ZrO}_2$ -Lösung, welche die ITO-Schicht überlappt.



Die mittels REM ermittelten Schichtdicken sind mit ca. 197 nm und ca. 203 nm um 8 % bzw. 12 % höher als der Mittelwert der Gesamtschichtdicke, berechnet aus der per WLI bestimmten Einzelschichtdicke. Abbildung 4.3 c) zeigt, dass die REM-Schichtdickenmessung an Bruchkanten fehleranfällig ist: Von der ITO-Schicht sind hier an einer Stelle nur 100 nm zu sehen. Die  $\text{ZrO}_2$ -Schicht scheint die Kante zu überlappen und auch die obere Bruchkante des  $\text{ZrO}_2$  erscheint unsauber.

Als dritte Messmethode wurden XRR-Messungen an Schichten durchgeführt, die identisch zu den Proben für die REM-Messungen hergestellt wurden. Aus den Messdaten konnte für die Schicht aus 15 wt%-iger Lösung eine Einzelschichtdicke von 51 nm und für die Schicht aus 5 wt%-iger Lösung eine Einzelschichtdicke von 15 nm ermittelt werden.

Die Ergebnisse von REM und XRR stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein, die per WLI ermittelten Daten fallen etwas niedrig aus. REM- und XRR-Messungen standen nur für Stichproben zur Verfügung. Daher wurde für alle folgenden Untersuchungen die mittlere Schichtdicke aus den WLI-Messungen genutzt und um die Abweichung aus den Referenzmessungen im REM um 12 % korrigiert. Eine Übersicht über die verwendeten Einzelschichtdicken findet sich in Tabelle 4.1. Die Gesamtschichtdicke einer mehrlagigen Schicht wurde für alle folgenden Untersuchungen jeweils aus Multiplikation der Schichtanzahl mit der Einzelschichtdicke, abhängig von der Präkursorkonzentration, berechnet.

<b>Präkursorkonzentration:</b>	5,0 wt%	7,5 wt%	10,0 wt%	15,0 wt%
<b>Einzelschichtdicke:</b>	15,8 nm	24,5 nm	29,2 nm	50,9 nm

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten präkursorkonzentrationsabhängigen Einzelschichtdicken.

## 4.3 Elektrische Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie vorgestellt und diskutiert.

### 4.3.1 Initialverhalten unter Schutzgas

Für eine vergleichbare Charakterisierung von  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren unter gleichen Bedingungen wurden diese nach der Fertigung direkt vor dem Messen in eine Glovebox mit Argonatmosphäre eingeschleust und dort für 10 min bei 130 °C ausgeheizt (Tabelle 2.1, Bedingung a)). Nach diesem Schritt konnten innerhalb von einem Zeitraum von einer Stunde keine erhebliche Veränderungen am elektrischen Verhalten per Impedanzmessung beobachtet werden. Daher wurde dieser Zustand als

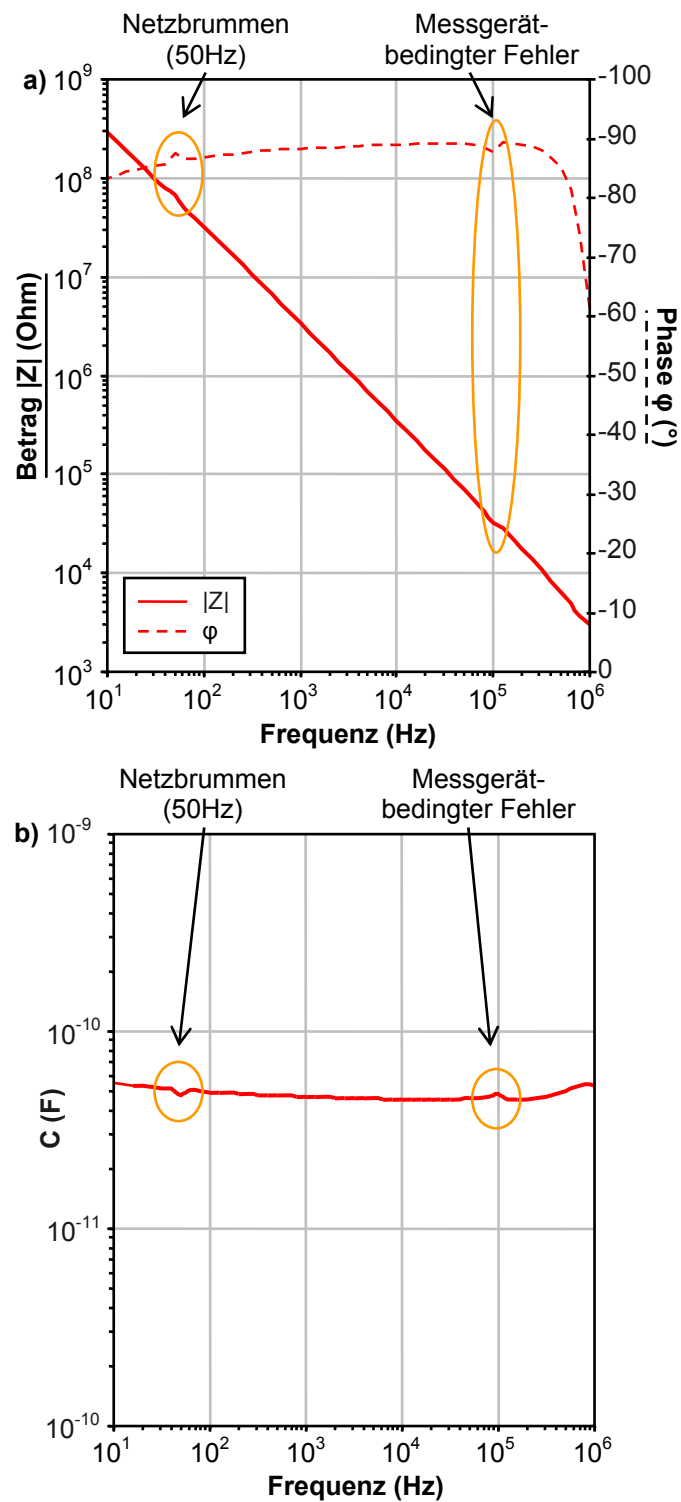


Abbildung 4.4: a) Impedanz eines 5-lagigen  $\text{ZrO}_2$ -Kondensators aus 10 wt%-igen Lösung, gemessen in Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)). Markiert sind das Netzbrummen bei 50 Hz sowie ein messgerätebedingter Fehler bei ca. 100 kHz. b) Aus der Impedanz berechnete Kapazität nach Formel 2.11.

Initialzustand definiert und dieses Vorgehen für die Initialmessung unter Schutzgas für alle Kondensatoren gewählt.

Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse der Impedanzmessung an einem 5-lagigen  $\text{ZrO}_2$ -Kondensator. Dieser wurde aus 10 %-iger Lösung prozessiert. Die angegebene Kapazität wurde nach Formel 2.11 bestimmt. In der Darstellung sind zwei Markierungen eingefügt: zum einen findet sich ein Peak bei 50 Hz. Hierbei handelt es sich um das sogenannte Netzbrummen, der entsprechende Messwert kann deswegen in allen Messungen vernachlässigt werden. Zum anderen zeigt sich ein Knick in der Messung im hochfrequenten Bereich. Die Ursache hierfür ist messgerätbedingt und muss nicht dem Bauteil zugeordnet werden\*.

Unter den genannten Bedingungen zeigt sich ein Bauteilverhalten, das von dem eines idealen Kondensators im Rahmen der Messgenauigkeit nicht sehr stark abweicht, die Phase der Impedanz ist nahe  $-90^\circ$  und der Betrag zeigt eine Steigung von ungefähr 1. Die nach Formel 2.11 berechnete Kapazität zeigt im Bereich zwischen 100 Hz und 100 kHz eine Frequenzabhängigkeit von knapp unter 10 %. In der Phase der Impedanz kann ein leichter Abfall im niederfrequenten Bereich beobachtet werden. Auf diese Abweichung vom idealen Verhalten eines Kondensators, wie er in Kapitel 2.4.1, Abbildung 2.8) gezeigt wurde, wird in Kapitel 5 weiter eingegangen.

Ein Vergleich der Kapazität von vier Kondensatoren auf einem Substrat, bei diesen beiden Frequenzen, zeigt eine Schwankung von rund  $\pm 10\%$ . Mögliche Einflussfaktoren, die diese Schwankung verursachen, sind beispielsweise die Fläche der oberen Elektrode, die per Sputtern mit einer Schattenmaske hergestellt wurde, sowie Schichtdickenschwankungen oder Fehlstellen in den Schichten. Eine weitergehende Untersuchung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

### 4.3.2 Untersuchung des atmosphärenabhängigen Verhaltens

Das in Kapitel 4.3.1 beschriebene Initialverhalten unter Schutzgas wurde nach einem Ausheizschritt von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  in Argon gemessen. Unter den genannten Prozessbedingungen lassen sich stabile, reproduzierbare Ergebnisse erreichen. Die Resultate der Impedanzspektroskopie zeigen einen Kondensator mit geringen Verlusten. Beim Einsatz als Gate-Dielektrikum in Transistoren, in Verbindung mit dem in Kapitel 2.3 genannten Halbleiter IZO, ist dieser Prozessschritt allerdings problematisch.

IZO, das unter Abwesenheit von Sauerstoff aufgeheizt wird, verliert seine halbleitenden Eigenschaften und wird zum Leiter [117]. Ein Ausheizschritt in Argon schließt sich deshalb für die Herstellung von Transistoren mit IZO und  $\text{ZrO}_2$  aus. Im Idealfall sollte das Verhalten eines Kondensators von der Atmosphäre, in der die Messung durchgeführt wird, unabhängig sein. Mit gesputtertem  $\text{ZrO}_2$  lässt sich dies erreichen, wie anhand einer Referenz überprüft wurde. Aus der Literatur ist

---

\*Entsprechende Beeinträchtigungen konnten vor allem im Bereich um 100 kHz und darüber beobachtet werden. Dies ist auch in Referenzmessungen an handelsüblichen Keramikkondensatoren der Fall.

jedoch auch bekannt, dass  $\text{ZrO}_2$  sowohl als Feuchtigkeits- [118] als auch als Sauerstoffsensor [119] genutzt werden kann. Ein Einfluss der Atmosphäre kann somit nicht ausgeschlossen werden.

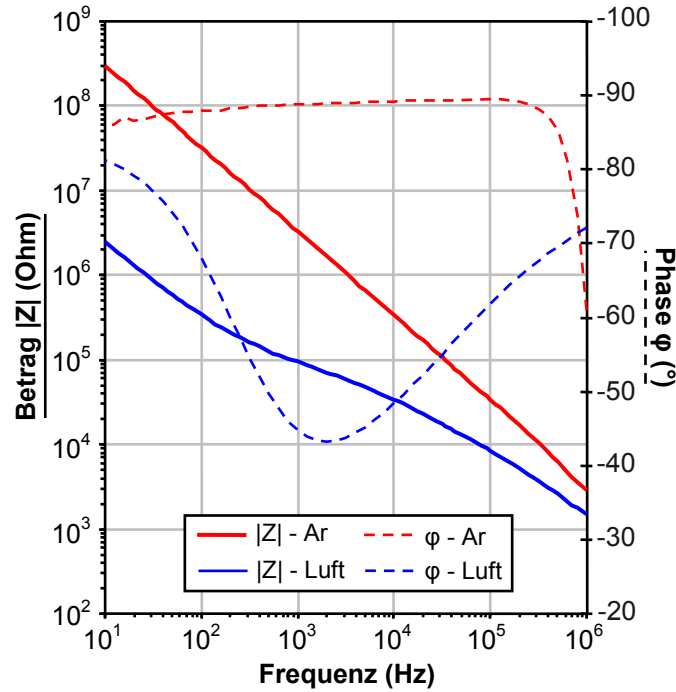


Abbildung 4.5: Ergebnis der Impedanzmessung eines Kondensators, der unter Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)) und unter Umgebungsbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung b)) gemessen wurde. Der Einfluss der Messatmosphäre ist erheblich.

Daher wurden neben den Messungen unter Schutzgas auch Impedanzmessungen an Kondensatoren unter normalen Umgebungsbedingungen durchgeführt. Dabei zeigt sich ein signifikanter Unterschied zu den Ergebnissen unter Argon-Schutzatmosphäre. Abbildung 4.5 zeigt den Vergleich der Messungen unter den unterschiedlichen Bedingungen am selben Bauteil. An der Phase ist am deutlichsten der Unterschied zu erkennen. Diese weicht bei der Messung an Luft erheblich vom Idealwert ( $-90^\circ$ ) ab. Der Betrag der Impedanz unterscheidet sich im niederfrequenten Bereich um bis zu zwei Größenordnungen.

Das frequenzabhängige Verhalten des für diese Arbeit vorliegenden Materials ist damit sehr stark ausgeprägt. In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss der verschiedenen Komponenten der Atmosphäre auf den  $\text{ZrO}_2$ -Kondensator untersucht. Hierzu wurden Impedanzmessungen in einer Vakuumkammer durchgeführt und diese gezielt mit verschiedenen Stoffen verunreinigt (Tabelle 2.1, Bedingung c)). Als Auswirkung auf Kondensatoren, die sich zuvor an Umgebungsluft befanden, konnte durch Vakuum bereits direkt eine Änderung der Impedanz in Richtung des aus Argon bekannten Verhaltens beobachtet werden.

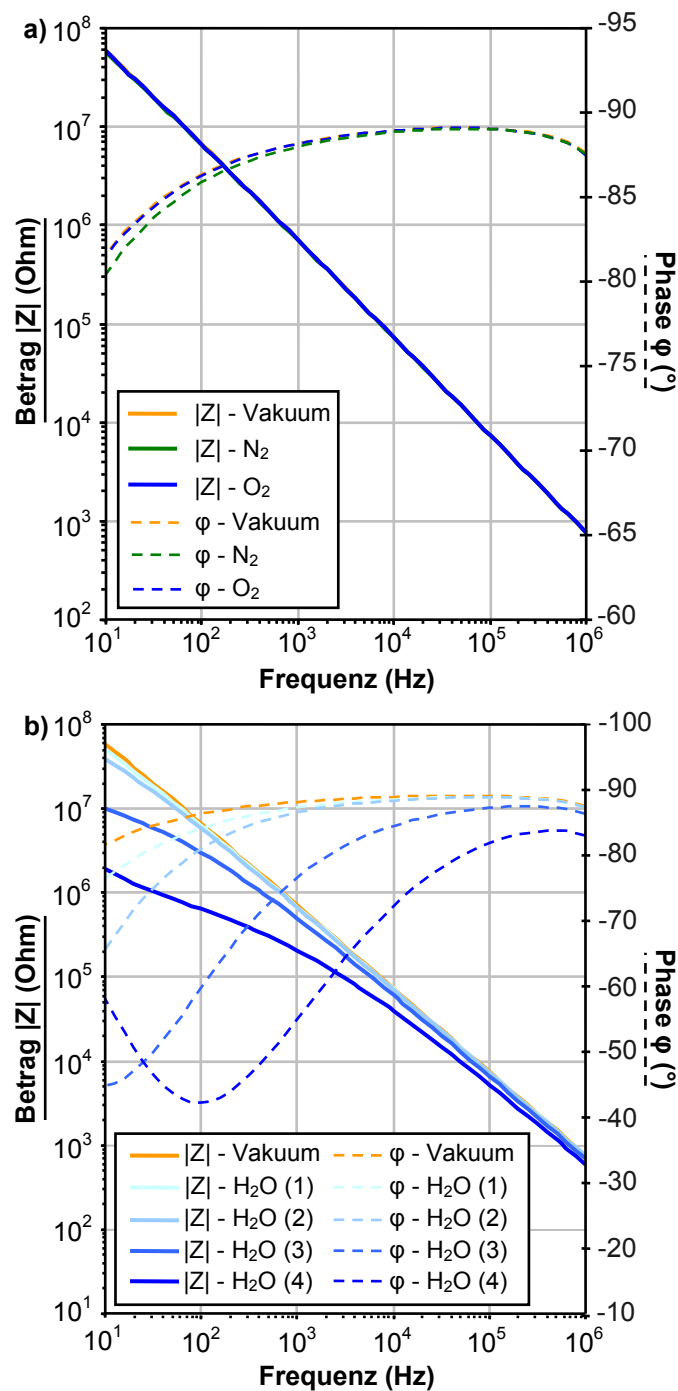


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Impedanzmessung eines Kondensators im Vakuum a) unter definiertem Gasdruck mit Stickstoff bzw. Sauerstoff. Ein signifikanter Einfluss durch die beiden Gase kann nicht beobachtet werden. b) unter definiertem Einfluss von Feuchtigkeit. Messung  $H_2O$  (1) bis  $H_2O$  (4) entsprechen einem steigenden Wasserpartialdruck von 0,15 mbar bis 1 mbar.

Dies entspricht der Beobachtung beim Einbringen eines Kondensator-Substrates in die Schutzgasatmosphäre vor dem Ausheizen. Durch eine thermische Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  ließ sich im Vakuum ein vergleichbares Impedanzverhalten wie unter Initialbedingungen in Argon (siehe Kapitel 4.3.1) erreichen.

Abbildung 4.6 a) zeigt die Impedanz unter einem Einfluss von Stickstoff mit einem Partialdruck von 0,3 mbar bzw. Sauerstoff mit einem Partialdruck von 1 mbar. Nach jeweils mindestens 10 min ist keine signifikante Beeinflussung zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist bei einem steigenden Wasserpartialdruck eine sofortige und deutliche Veränderung der elektrischen Charakteristik zu erkennen (Abbildung 4.6 b)). Je höher der Wasserpartialdruck in der Vakuumkammer, desto stärker ist die Veränderung. Nach jeweils wenigen Minuten konnte bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt eine Sättigung des Verhaltens beobachtet werden, bis die Feuchtigkeit erneut erhöht wurde und eine weitere Änderung verursachte. Unter Vakuum, ohne den Einfluss weiterer Komponenten wie Wasser, ist diese Änderung reversibel. Der Prozess ist jedoch relativ langsam. Beschleunigt werden kann dies durch die bereits bekannte thermische Nachbehandlung bei  $130^\circ\text{C}$ , die notwendig ist, um ein vergleichbares Impedanzspektrum zu erzielen, wie in Kapitel 4.3.1 unter Argon vorgestellt.

Als Kontrollversuch wurden Impedanzmessungen in der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Flowbox durchgeführt. Diese wurde mit trockener Luft gespült (Tabelle 2.1, Bedingung d)). Unter kontinuierlichen Messungen wurde die relative Luftfeuchtigkeit erst innerhalb von 30 min von ca. 25 % auf unter 3 % reduziert und danach für weitere 20 min konstant gehalten. Sie zeigen ein den vorherigen Versuchen entsprechendes Verhalten (siehe Abbildung 4.7).

Durch das Öffnen der Flowbox-Tür wurde die Feuchtigkeit anschließend sprunghaft erhöht, was zum gegenteiligen Verhalten führt. Abbildung 4.8 zeigt zur Verdeutlichung die Phase der Impedanz bei 10 kHz über der Zeit  $t$  aufgetragen. Zu Vergleichszwecken wurden die beiden Datenreihen aus den beiden sequentiellen Messreihen übereinander aufgetragen. Zum einen lässt sich hier ein Sättigungseffekt für beide Vorgänge erkennen. Zum anderen wird deutlich, dass die Reaktion des Systems auf Feuchtigkeit deutlich schneller ist als auf Abwesenheit von Feuchtigkeit.

Damit lässt sich der Einfluss der Umgebungsluft auf das Impedanzspektrum eines im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Kondensators nach dem Verfahren aus Kapitel 2.3 eindeutig auf den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zurückführen. Der Einfluss ist mit steigender Feuchtigkeit sehr schnell und mit fallender Feuchtigkeit vergleichsweise langsamer. Daraus lässt sich schließen, dass die Adsorption deutlich schneller ist als die Desorption.

Park et al. [120] haben für lösungsprozessierte Kondensatoren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Dielektrikum gezeigt, dass Wassermoleküle und Hydroxylgruppen ein frequenzabhängiges Verhalten des Bauteils zur Folge haben.  $\text{ZrO}_2$  wird in der Literatur als hygroskopisch beschrieben [121]. Wassermoleküle können somit auf der Oberfläche von Metalloxiden wie  $\text{ZrO}_2$  adsorbiert werden und sich dort in mehreren Schichten anlagern (Abbildung 4.9) [122, 13]. Dies gilt auch bei geringem Partialdruck

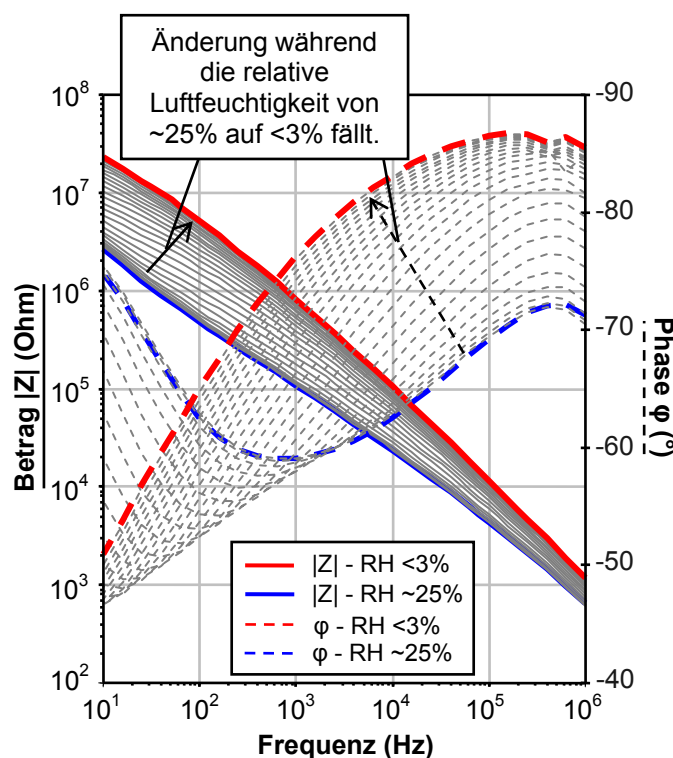


Abbildung 4.7: Impedanz eines Kondensators kontinuierlich gemessen in der Flow-box während die Feuchtigkeit fällt und danach konstant niedrig bleibt (Tabelle 2.1, Bedingung d)). Jede zweite Impedanzmessung zwischen der minimalen und maximalen Luftfeuchtigkeit ist in grau dargestellt um den Übergang zu verdeutlichen. Die erste Messung bei 25 % relativer Luftfeuchtigkeit ist blau und die letzte Messung bei weniger als 3 % relativer Luftfeuchtigkeit rot dargestellt.

und Raumtemperatur [122, 13]. Hierbei entstehen  $\text{OH}^-$ -Ionen, die entweder auf der Oberfläche bleiben oder in das Oxid wandern können [123]. Die durch Chemisorption entstehenden Oberflächenhydroxylgruppen begünstigen die Anlagerung von Wassermolekülen [13].

Liu et al. [89] beispielsweise stellen eine geringe Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität bei lösungsprozessiertem Sol-Gel- $\text{ZrO}_2$  fest (~3%) und ordnen dies ohne weitere Untersuchungen ebenfalls Hydroxylgruppen bzw. Sauerstofffehlstellen zu.

Wang et al. [80] behandeln die frequenzabhängige relative Permittivität von lösungsprozessiertem  $\text{Al}_2\text{O}_x$ . Sie führen dies auf absorbiertes Wasser zurück. Weiterführende Untersuchungen finden nicht statt. Wang et al. [80] zeigen aber, dass der Effekt durch eine Nachbehandlung mit Sauerstoffplasma unterdrückt werden kann. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt und diskutiert, wurde in dieser Arbeit Silizium als Substrat verwendet.

Liu et al. [89] führen eine Frequenzabhängigkeit von nur ca. 3 % bei dem von

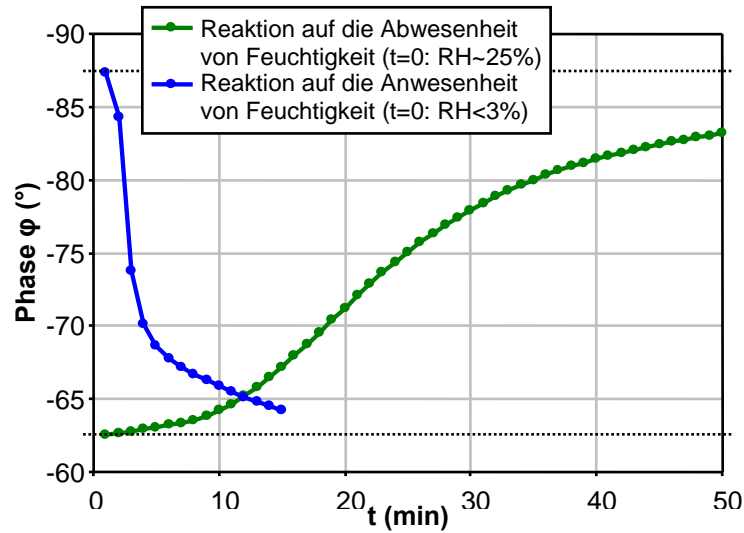


Abbildung 4.8: Sättigungsverhalten eines Kondensators abhängig von der Abwesenheit oder Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Flowbox (Tabelle 2.1, Bedingung d)). Aufgetragen ist die Phase bei 10 kHz über die Zeit. Beide Messreihen starteten mit einem Bauteil, das sich in einem nahezu gesättigten Zustand befand. Deutlich ist zu erkennen, dass die Reaktion auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit wesentlich schneller ist, als auf die Abwesenheit.

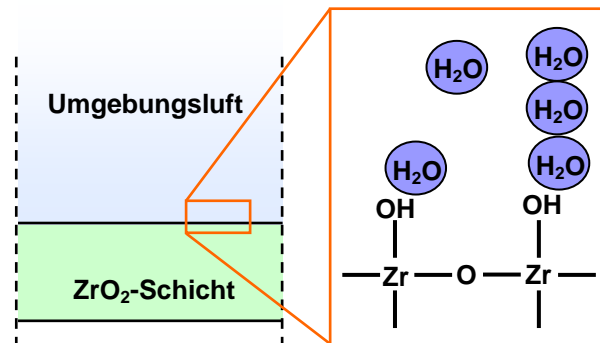


Abbildung 4.9: Prinzip der Adsorption von Wassermolekülen auf  $\text{ZrO}_2$  in Anlehnung an [13].

ihnen hergestellten  $\text{ZrO}_x$  auf und weisen darauf hin, dass dies eine geringe Menge von Hydroxylgruppen bzw. Sauerstofffehlstellen im Oxid bedeutet. Allerdings fehlt in dieser Publikation die Information über die Messatmosphäre, genauso wie in [98] und [32]. Hier wird ebenfalls angegeben, dass auf  $\text{ZrO}_2$  generell Hydroxylgruppen leicht entstehen und die Kapazität beeinflussen können.



## 4.4 Untersuchung weiterer Schichteigenschaften

In Kapitel 4.3.2 wurde gezeigt, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten die elektrischen Eigenschaften durch Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden. Im Folgenden werden die Schichten weiter untersucht, um zu klären, wo und wie die Luftfeuchtigkeit einwirkt.

### 4.4.1 Variation von Schichtanzahl und Präkursorkonzentration

Durch Variation der Präkursorkonzentration kann die Schichtdicke gezielt beeinflusst werden (siehe Kapitel 4.2). Dabei kann die Gesamtschichtdicke durch eine Anpassung der Schichtanzahl nahezu konstant gehalten werden. Auf diese Weise wird im Folgenden der Einfluss der Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften von unterschiedlich aufgebauten Kondensatoren weiter analysiert.

#### Einfluss der Schichtanzahl auf die Kapazität

Die Kondensatoren in dieser Arbeit wurden, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, hergestellt. Jede einzelne Schicht wurde für 1 min bei  $350^\circ\text{C}$  kalziniert. Somit ist die Gesamtkalziniierungszeit der Einzelschichten abhängig davon, wie viele Schichten darüber aufgebracht wurden. In den im Literaturüberblick in Kapitel 3.2 aufgeführten Publikationen werden ebenfalls oft Dielektrika hergestellt, die aus mehreren Einzelschichten bestehen. Eine Untersuchung bezüglich des Einflusses der Schichtanzahl konnte jedoch nicht gefunden werden, obwohl ein Einfluss per se nicht ausgeschlossen werden kann. Die Unterschiede in der Gesamtkalziniierungszeit der Einzelschichten können eine unterschiedliche Schichtdicke, sowie eine strukturelle Beeinflussung, zur Folge haben [124].

Im Idealfall besteht ein streng antiproportionaler Zusammenhang zwischen Gesamtschichtdicke und Kapazität, unabhängig von der Anzahl Einzelschichten. Im Folgenden wird dies überprüft.

Hierfür wurden Kondensatoren mit zwei, drei und fünf Schichten aus 10 wt%-iger  $\text{ZrO}_2$ -Lösung hergestellt und per Impedanzmessung unter Schutzgas (Tabelle 2.1, Bedingung a)) charakterisiert. Bei Kondensatoren, die nur aus einer Schicht bestehen, ist die Fehleranfälligkeit zu hoch für zuverlässige Messungen. Zu Vergleichszwecken wurde die Kapazität bei 10 kHz aus diesen Messungen mit Formel 2.7 berechnet.

Die theoretische Gesamtkapazität wurde mit einem Modell mit mehreren gleichen Kapazitäten in Reihe bestimmt. Dabei ist jede Einzelkapazität einer Einzelschicht zugeordnet (siehe Abbildung 4.10). Basis für diese Berechnung bildet der zweilagige Kondensator, der demzufolge aus zwei Kapazitäten in Reihe besteht. Dieses Modell ist geeignet, da die Impedanz bei 10 kHz eine Phase nahe an  $-90^\circ$  (ca.  $-88^\circ$ ) bei den Messungen zeigt und damit sehr nahe am Verhalten eines idealen Kondensators ist.

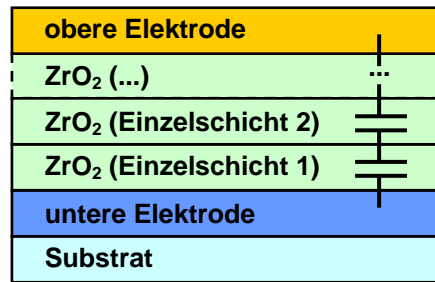


Abbildung 4.10: Bildhafte Darstellung der Reihenschaltung von je einer Kapazität pro aufgetragener Einzelschicht in einem Kondensator.

Der parallele Verlustwiderstand berechnet nach Formel 2.12 ist relativ hoch ( $< 1 \text{ M}\Omega$ ), was für eine gute Qualität des Dielektrikums spricht [125]. Im Folgenden wird der Parallelwiderstand deshalb vernachlässigt.

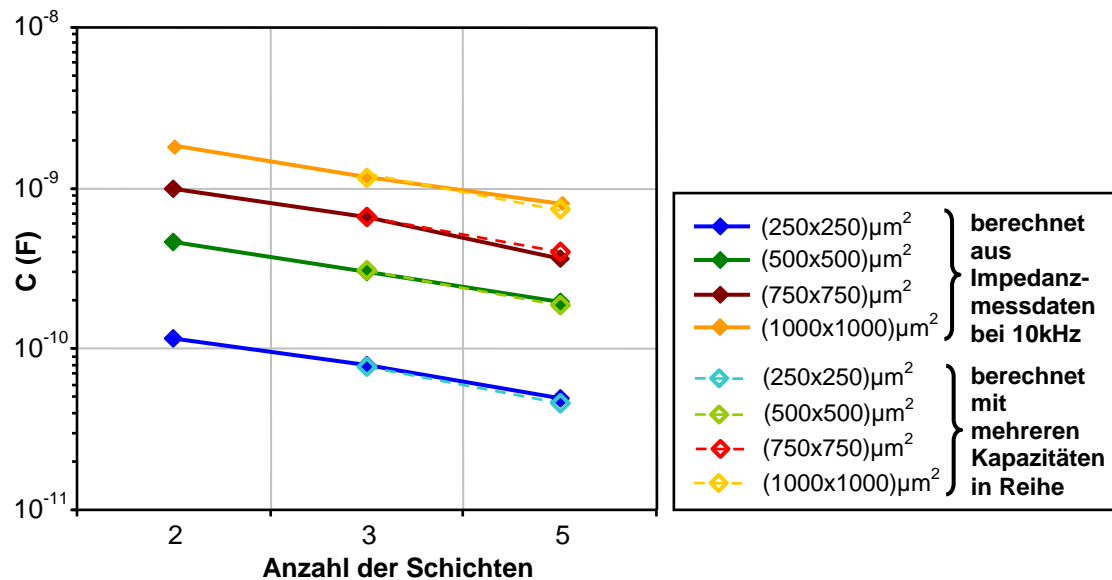


Abbildung 4.11: Vergleich zwischen der aus Impedanzmessungen bestimmten Kapazität eines 2-, 3- und 5-lagigen Kondensators mit 10 wt%-iger Lösung und der per Reihenschaltung berechneten Kapazität von drei bzw. fünf Kondensatoren, jeweils einer pro Schicht.

Abbildung 4.11 zeigt den Vergleich zwischen der theoretischen Kapazität von 3- und 5-lagigen Kondensatoren und der aus der gemessenen Impedanz berechneten Kapazitäten von 2-, 3- und 5-lagigen Kondensatoren bei 10 kHz. Um eine größere Anzahl von Daten zur Verfügung zu haben, wurden dabei auch die größeren Kondensatoren mit  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ ,  $750 \mu\text{m} \times 750 \mu\text{m}$  und  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  genutzt. Ein erheblicher Unterschied ist hier zwischen der aus den Impedanzmessdaten berechneten Gesamtkapazität bei 10 kHz und der aus mehreren Kapazitäten in Reihe berechneten Gesamtkapazität nicht zu erkennen. Der streng antiproport-

tionaler Zusammenhang zwischen Gesamtschichtdicke und Kapazität ist damit gegeben. Dies belegt, dass die relative Permittivität und Schichtdicke der einzelnen Schichten identisch ist und die beiden Parameter im vorliegenden Fall nicht von der unterschiedlichen Kalzinationszeit der Einzelschichten abhängen. Die längere Kalzinationszeit der unteren Schichten zeigt hier keinen Einfluss.

### Einfluss der Präkursorkonzentration auf die $\text{ZrO}_2$ -Schichten

Insbesondere für lösungsprozessierte Schichten, welche per Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, finden sich Hinweise in der Literatur, dass die Morphologie und Schichtdicke durch die Präkursorkonzentration beeinflusst werden können [126, 127]. Dies trifft aber prinzipiell auch auf Schichten aus anderen lösungsbasierte Prozessen zu [128, 129]. Als Beispiel sei hier auf die Arbeit von Walker [25] verwiesen, bei welcher Halbleiterschichten aus der gleichen Präkursorklasse der Oximate, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, hergestellt wurden. Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit zwischen Morphologie und Konzentration beobachtet. Der Einfluss der Präkursorkonzentration auf die Schichtdicke wurde in Kapitel 4.2 gezeigt und wird für die nachfolgenden Untersuchungen genutzt.

<b>Präkursorkonzentration:</b>	5,0 wt%	7,5 wt%	10,0 wt%	15,0 wt%
<b>Schichtanzahl:</b>	13	8	7	4
<b>abgeschätzte Gesamtschichtdicke:</b>	205,4 nm	196,0 nm	204,4 nm	203,6 nm
<b>durchschnittliche relative Permittivität:</b>	16,4	16,3	15,4	16,2

Tabelle 4.2: Übersicht über die verwendeten Präkursorkonzentrationen, die jeweilige Schichtanzahl und die berechnete Gesamtschichtdicke sowie die durchschnittliche relative Permittivität berechnet aus der gemessenen Impedanz bei 10 kHz unter Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)).

Da die Morphologie die relative Permittivität beeinflussen kann [130, 131], wurden Kondensatoren aus vier verschiedenen konzentrierten Präkursorlösungen hergestellt, um dies für das vorliegende Material zu untersuchen. Durch Anpassung der Schichtanzahl wurde für alle Proben eine ähnliche Gesamtschichtdicke von ca. 200 nm eingestellt. Eine Übersicht über die verwendeten Präkursorkonzentrationen, sowie die Schichtanzahlen und die daraus berechnete Gesamtschichtdicke befindet sich in Tabelle 4.2. Während beim Halbleiter IZO eine deutliche Performanzbeeinflussung durch die Variation der Präkursorkonzentration beobachtet wurde [25], ist dies beim Dielektrikum  $\text{ZrO}_2$  weder bei Messungen unter Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)) noch unter Umgebungsluft (Tabelle 2.1, Bedingung b)) der Fall. Es konnte kein wesentlicher Einfluss der Präkursorkonzentration sowie der Schichtanzahl auf die gemessene Impedanz nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.12). Für den Vergleich mit Literaturwerten wurde die relative Permittivität der unter Schutzgas gemessenen Kondensatoren bei 10 kHz bestimmt (siehe Tabelle 4.2). Der

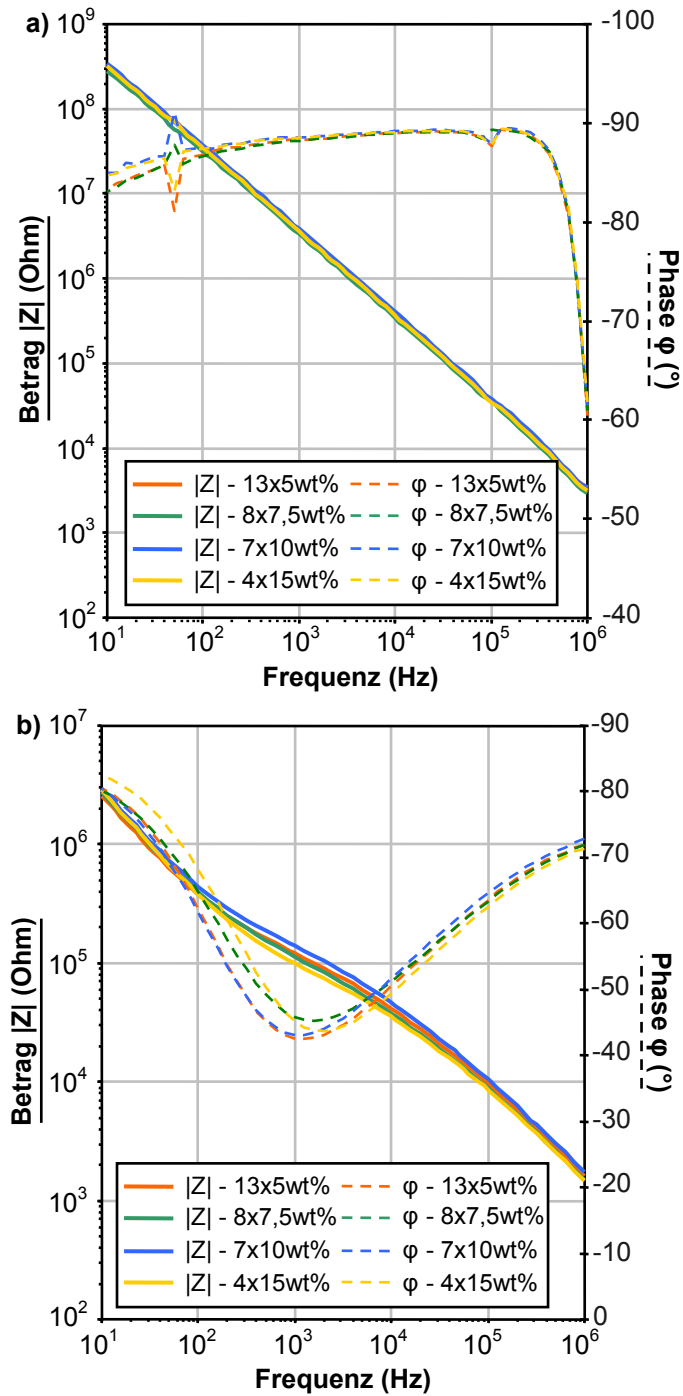


Abbildung 4.12: Impedanzmessung a) unter Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)) und b) unter Umgebungsluft (Tabelle 2.1, Bedingung b)) an vier Kondensatoren mit derselben Gesamtschichtdicke, aber verschiedenen Präkursorkonzentrationen sowie entsprechender Schichtanzahl.

Mittelwert aller berechneten relativen Permittivitäten liegt bei  $16^\dagger$ . Dieser Wert liegt im oberen Bereich der Literaturwerte für lösungsprozessierte  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrika für gedruckte Elektronik (siehe Tabelle 3.3 und 3.4).

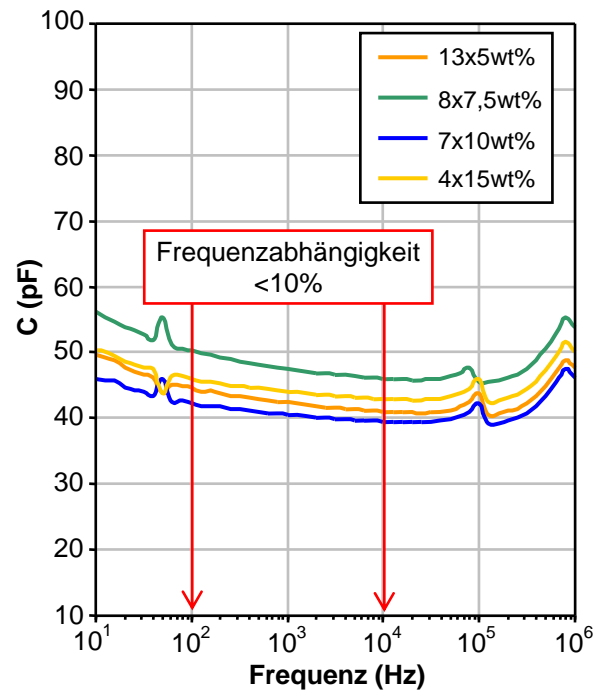


Abbildung 4.13: Aus Impedanzmessung (Abbildung 4.12) mit Formel 2.11 berechnete Kapazität für verschiedene Präkursorkonzentrationen. Zwischen 100 Hz und 10 kHz sinkt die Kapazität mit steigender Frequenz um fast 10 %.

Die Abweichung der Kapazität aufgrund der Frequenzabhängigkeit bei Messungen unter Schutzgas zwischen 10 kHz und 100 Hz ist knapp unter 10 % (siehe Abbildung 4.13). Sie liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie bei vielen anderen Publikationen über lösungsprozessierte  $\text{ZrO}_2$ -basierte Kondensatoren (siehe Kapitel 3.2).

### Untersuchung der Schichtstruktur mittels REM und XRR

Die Struktur der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Kondensatoren wurde an Bruchkanten mittels REM untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung korreliert mit der elektrischen Charakterisierung: auch bei der Struktur ist kein signifikanter Unterschied an den Schichten erkennbar. Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten zeichnen sich nicht ab. Die innere Struktur der Schichten ist auf allen Bildern

<sup>†</sup>Die relative Permittivität für Kondensatoren aus 10 %wt-iger Lösung fällt mit 15,4 etwas geringer aus (siehe Tabelle 4.2). Hier kam es zu Beeinträchtigungen durch eine Substratentnetzung.

vergleichbar und unabhängig von der Präkursorkonzentration oder Schichtanzahl (siehe Abbildung 4.14). Die Schichtbildung funktioniert damit trotz Verwendung der gleichen Präkursorklasse für verschiedene Metalle unterschiedlich und damit für das  $\text{ZrO}_2$  nicht äquivalent zu dem von Walker [25] beschriebenen Vorgang. Außerdem zeigen die Aufnahmen, dass die an sich amorphen Schichten aus kleinen partikelartigen Strukturen bestehen.

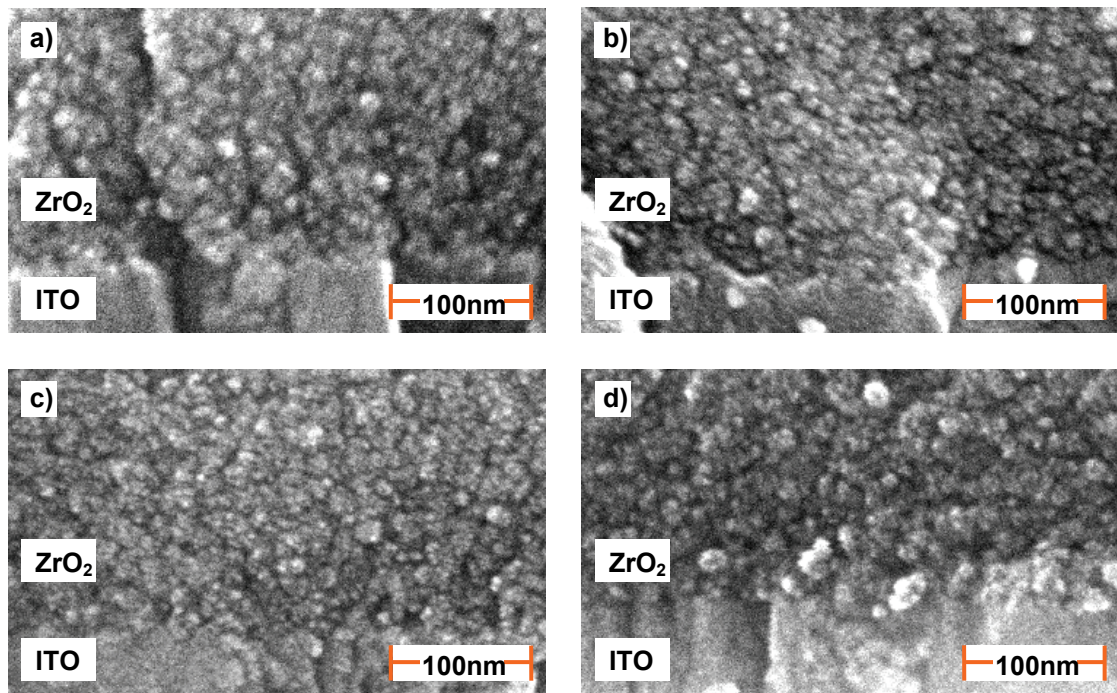


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen an Bruchkanten durch Schichten aus a) 13 Lagen mit 5 wt%-iger, b) 8 Lagen mit 7,5 wt%-iger, c) 7 Lagen mit 10 wt%-iger und d) 4 Lagen mit 15 wt%-iger  $\text{ZrO}_2$ -Lösung.

Zwei Proben wurden zusätzlich per XRR untersucht. Die erste bestand aus 13 Einzelschichten, die aus einer 5 wt%-igen Lösung hergestellt wurden und die zweite aus 4 Einzelschichten aus einer 15 wt%-igen Lösung. Das Messergebnis wurde per Fitting ausgewertet (siehe Abbildung 4.15) und aus dem Fit die Schichteigenschaften Einzelschichtdicke, Oberflächenrauigkeit und Dichte bestimmt. Mit dieser Messung lassen sich die beiden Proben eindeutig unterscheiden. Die genaue Schichtzahl kann zwar nicht analysiert werden, aber die Unterscheidung zwischen vielen (13) oder wenigen (4) Schichten ist eindeutig. Aus dem Fit dieser Messungen wurden die bereits in Kapitel 4.2 aufgeführten Einzelschichtdicken von 15 nm für eine Schicht aus 5 wt%-iger Lösung und 51 nm für eine Schicht aus 15 wt%-iger Lösung ermittelt.

Eine Publikation von Schneider et al. [24] zeigt eine sehr geringe Rauigkeit der Schichten aus dem verwendeten Präkursor. Die Fits der hier durchgeführten XRR-Messungen bestätigen dieses Ergebnis. Die durch den Fit extrahierte Oberflächenrauigkeit liegt bei beiden Proben knapp unter 6 Å.

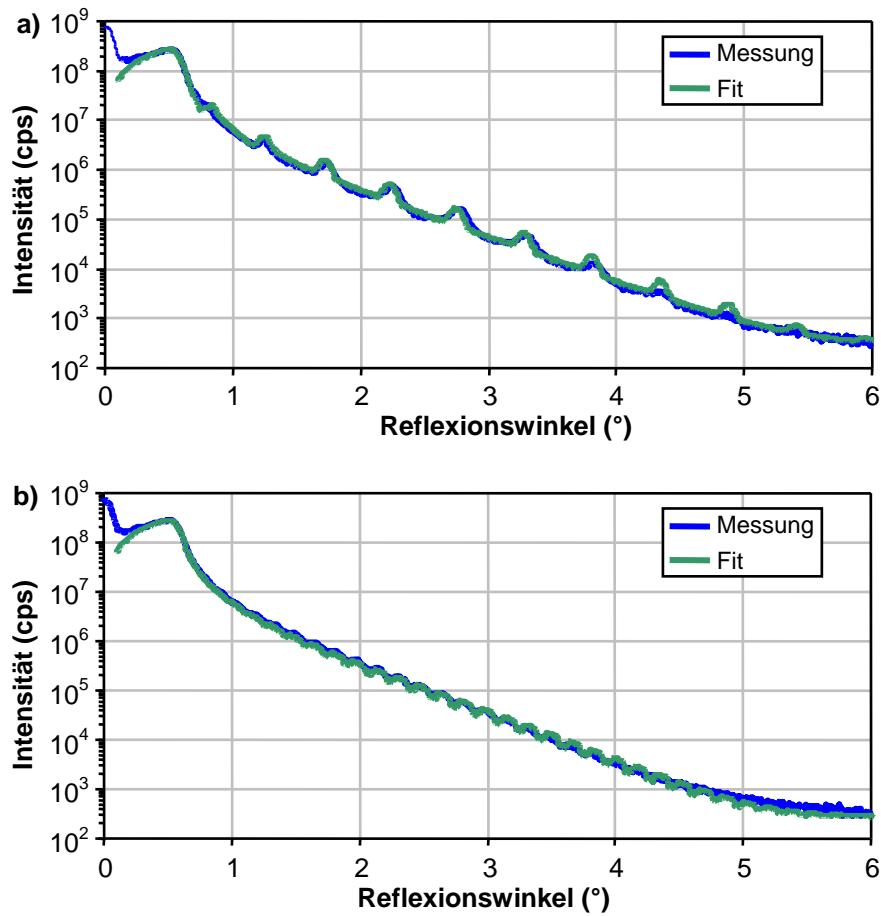


Abbildung 4.15: XRR-Messung und Fit an  $\text{ZrO}_2$  mit a) 13 Lagen aus 5 wt%-iger Lösung und b) 4 Lagen aus 15 wt%-iger Lösung

Das wichtigste Resultat aus dem Fit der XRR-Daten ist die Dichte der Schichten. Unabhängig von der Präkursorkonzentration haben die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten eine Dichte von  $4,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  bis  $4,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Dieser Wert liegt deutlich unter dem von gesputtertem  $\text{ZrO}_2$ , das als Referenzprobe vermessen wurde und eine Dichte von  $5,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  aufweist. Für monoklines  $\text{ZrO}_2$  ist laut Literatur eine Dichte von  $5,89 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  zu erwarten [132]. Ceresoli und Vanderbilt [133] haben die theoretische Dichte für  $\text{ZrO}_2$  berechnet, die nötig ist, um eine robuste amorphe Schicht zu erhalten. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass hierfür eine Dichte von  $4,86 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  bis  $5,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  erforderlich ist. Die ermittelte Dichte der vorliegenden  $\text{ZrO}_2$ -Schichten liegt unter diesem Bereich. Dies deutet darauf hin, dass die Schichten Defekte wie beispielsweise Poren beinhalten müssen. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.14 zeigen eine Schichtstruktur, die aus kleinen Partikeln zu bestehen scheint. Entsprechend könnte es sich bei diesen Poren auch um Zwischenräume zwischen den Partikeln handeln, wie in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Abgrenzung zwischen kleinen Partikeln und einer porösen Schicht ist hier jedoch eher als

fließend zu betrachten und nicht abschließend beurteilbar. Es muss an dieser Stelle auch beachtet werden, dass es sich bei den REM-Bildern um Aufnahmen von Bruchkanten handelt und der mechanische Einfluss des Brechvorgangs unklar ist.

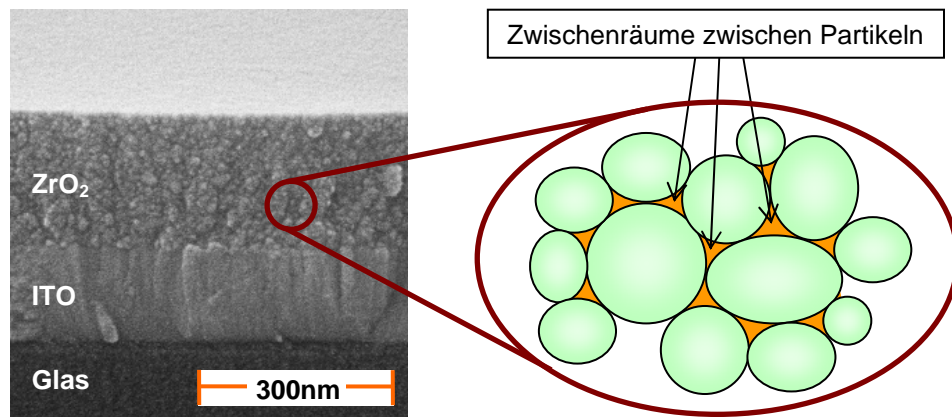


Abbildung 4.16: links: REM-Aufnahme an der Bruchkante durch eine  $\text{ZrO}_2$ -Schicht, rechts: schematische Darstellung von Partikeln mit Zwischenräumen

Als mögliche Ursache für die relative geringe Dichte des Materials muss zum einen der Zerfallsprozess des Präkursors aufgeführt werden. Hierbei entstehen viele gasförmige Zerfallsprodukte. Während des thermischen Schichtbildungsvorgangs müssen diese entweichen. Zum anderen liegt die hier eingesetzte Prozesstemperatur weit unter denen, die für eine keramische Schichtbildung üblich sind [134]. Dies ist notwendig um mit dem eingesetzten Prozess amorphe Schichten aus Lösung herzustellen und den Anforderungen eines kostengünstigen Prozesses für gedruckte Elektronik, der potentiell für beispielsweise Glas geeignet sein soll, zu genügen. Höhere Prozesstemperaturen könnten dichtere Schichten erzeugen, sind hier jedoch nicht anwendbar. Eine Prozesstemperatur von  $275^\circ\text{C}$  muss laut einer thermogravimetrischen Analyse von Schneider et al. [24] überschritten werden, um den Zerfall des eingesetzten Präkursors zu gewährleisten. Die Untersuchung der Reduktion der Prozesstemperatur ist jedoch kein Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Dass insbesondere poröse keramische Schichten ein feuchtigkeitsabhängiges Impedanzverhalten zeigen können, ist bekannt [135, 136]. Aufgrund der Schichtstruktur erscheint das beobachtete Verhalten in den entsprechenden elektrischen Messungen unter Umgebungsatmosphäre somit plausibel.

#### 4.4.2 Untersuchung der Änderung der chemischen Schichteigenschaften

Unter Schutzgas (Tabelle 2.1, Bedingung a)) und Vakuum (Tabelle 2.1, Bedingung c)) konnte durch eine Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  ein stabiles kapazitives Bauteilverhalten erreicht werden. Eine längere Heizzeit von 1 h führt zu einer



geringfügigen weiteren Verbesserung. Der leichte Phasenabfall im niederfrequenten Bereich, wie er auch nach dem Ausheizen für 10 min bei 130 °C unter Schutzgas oder auch Vakuum zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.4), wird noch geringer. Dies deutet auf einen höheren Leckstromwiderstand der Schichten und eine weitere Reduktion des Einflusses der Feuchtigkeit hin.

Nach dem Einbringen in ein Vakuumsystem sowie nach 1 h Ausheizen bei 130 °C im Vakuum wurden XPS-Messungen durchgeführt. Bedingt durch das Einschleusen der Probe konnte die erste Messung erst nach ca. 25 min durchgeführt werden. In dieser Zeit ist die Probe bereits dem Vakuum ausgesetzt, eine Reduktion der Feuchtigkeit ist hier zu erwarten. Die thermische Nachbehandlung wurde daher auf 1 h ausgeweitet um einen deutlichen Unterschied zu erzielen.

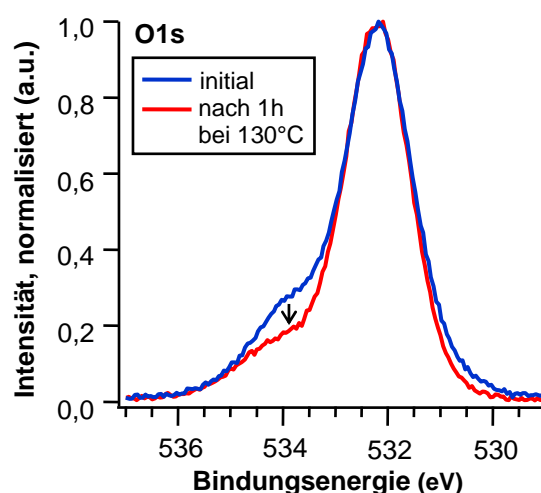


Abbildung 4.17: Ausschnitt aus je einer XPS-Messungen direkt nach dem Einbringen in ein Vakuumsystem sowie anschließend nach einer thermischen Nachbehandlung von 1 h bei 130 °C. Zu sehen ist der O1s Peak, dessen Schulter durch die thermische Nachbehandlung reduziert wird.

In Abbildung 4.17 ist der O1s-Peak beider Messungen im Vergleich dargestellt. Er ist der einzige Peak im Spektrum, der eine Veränderung durch die thermische Nachbehandlung erfährt: die linke Schulter verringert sich. Dieser Bereich der Kurve wird in der Literatur den Hydroxylgruppen ( $\text{OH}^-$ ) zugeordnet [50, 137, 138], wie sie auf der Oberfläche von Oxiden, verursacht durch Feuchtigkeit, zu finden sind. Demzufolge wird die Degradation des Bauteilverhaltens sowohl von der Feuchtigkeit als auch der Anwesenheit von Hydroxylgruppen verursacht. Feuchtigkeit und auch  $\text{OH}^-$ -Gruppen werden unter Umgebungsbedingungen an der  $\text{ZrO}_2$ -Oberfläche adsorbiert [139]. Eine genauere Charakterisierung der Hydroxylgruppen ist hier jedoch nicht möglich. Es sei an dieser Stelle lediglich auf die Literatur verwiesen, laut der auf amorphem Zirkonium in etwa jeweils dieselbe Konzentration dreier möglichen Hydroxylytypen zu finden ist [140]. Für die vollständige Beseitigung der

Hydroxylgruppen auf dem  $\text{ZrO}_2$  sind laut Literatur Temperaturen von mindestens  $500^\circ\text{C}$  oder mehr [140, 122] nötig, was jedoch die eigentliche Prozesstemperatur übersteigt und somit ausscheidet.

Die XPS ist eine oberflächensensitive Methode [141], eine Unterscheidung zwischen Bulk- oder Oberflächenhydroxylgruppen ist hiermit nicht möglich. Die geringe Dichte, die für Porosität spricht, legt aber nahe, dass Hydroxylgruppen auch in der Schicht zu finden sind. Ein ähnliches Verhalten, abhängig von der Atmosphäre in der die Probe fertiggestellt wurde, findet sich in der Literatur beispielsweise in XPS-Messungen an  $\text{TiO}_2$ . Auch hier wird die Höhe der Schulter des  $\text{O}1\text{s}$ -Peaks geringer durch trockene statt feuchte Atmosphäre, was auf die Menge an Hydroxylgruppen zurückgeführt wird [142].

#### 4.4.3 Verkapselung mit $\text{ZrO}_2$

Frank [136] hat festgestellt, dass auch eine  $100\text{ nm}$ -dicke Goldelektrode auf einer  $\text{ZrO}_2$ -Schicht von Feuchtigkeit durchdrungen werden kann. Die obere Gold-Elektrode kann die darunter liegende  $\text{ZrO}_2$ -Schicht somit nicht gegen Feuchtigkeit isolieren. Aufgrund der geringen Dichte der hergestellten Schichten kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Feuchtigkeit nicht nur die Oberfläche erreicht, sondern die komplette Schicht durchdringt. Die vorliegenden Schichten scheinen aus vielen Einzelpartikeln, wie in Abbildung 4.16 dargestellt, zu bestehen. Dies erhöht, wie jede Form der Porosität, die wirksame Oberfläche gegenüber einer dichten Schicht. Die vergrößerte Oberfläche (siehe Abbildung 4.18) bietet viel Angriffsfläche für die Anbindung von Hydroxylgruppen und die Anlagerung von Wassermolekülen.

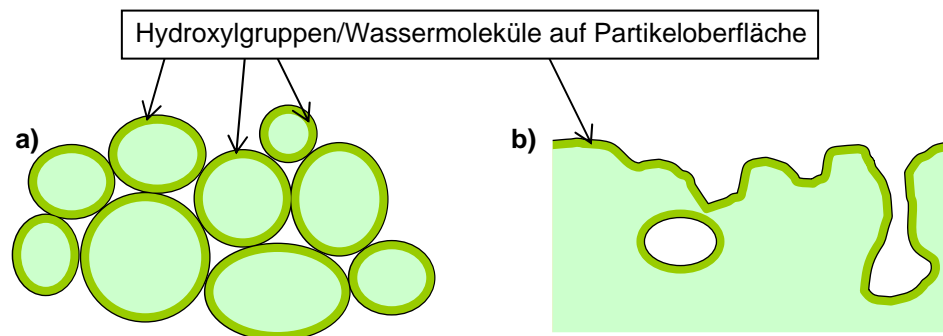


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der möglichen Lage von Hydroxylgruppen bzw. adsorbierten Wassermolekülen auf a) Partikeloberflächen und b) einer porösen Struktur

Ob und wie weit die Feuchtigkeit die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten durchdringen kann, wurde an Kondensatoren untersucht, bei denen eine zusätzlichen  $\text{ZrO}_2$ -Schicht über der oberen Elektrode als Verkapselung aufgebracht wurde (siehe Abbildung 4.19). Die Kondensatoren selbst bestanden aus 5 Einzelschichten aus  $10\text{ wt}\%$ -iger Lösung. Die Verkapselungsschicht wurde zwischen einer

und zehn Schichten variiert. Der Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf diese Kondensatoren wurde mit Impedanzmessungen untersucht.

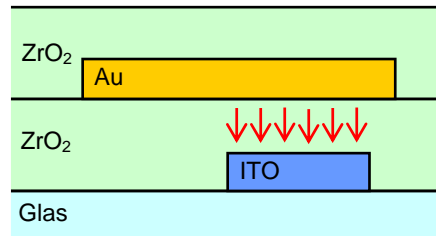


Abbildung 4.19: Querschnitt der Bauteilstrukturen eines  $\text{ZrO}_2$ -Kondensators mit zusätzlichen  $\text{ZrO}_2$ -Schichten auf dem Bauteil als Verkapселung.

Sowohl unter Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)) als auch unter Umgebungsatmosphäre (Tabelle 2.1, Bedingung b)) ist eine geringe Veränderung der Impedanz durch eine Verkapселungsschicht erkennbar. Einflüsse durch weitere Schichten konnten nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 4.20). Selbst bei Verkapселungsschichten, die doppelt so dick wie die eigentliche Kondensatorschicht waren, konnte keine Isolation gegenüber der Umgebungsatmosphäre erreicht werden. Durch eine thermische Nachbehandlung unter Argon und anschließende Wiederholung der Messung unter Umgebungsatmosphäre wurde bestätigt, dass es sich hierbei nicht um einen Effekt durch Feuchtigkeit, die durch den Prozess in den Schichten eingeschlossen wurde, handelt. Die Impedanz erfährt weiterhin eine feuchtigkeitsabhängige Änderung, abhängig von den gewählten Messbedingungen. Dieser Versuch zeigt, dass auch dicke  $\text{ZrO}_2$ -Schichten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, von Feuchtigkeit durchdrungen werden können.

Eine mögliche Erklärung für den Einfluss der ersten Verkapселungsschicht ist der fehlende direkte Kontakt der Oberfläche zur Atmosphäre. Hydroxylgruppen und Wassermoleküle auf der Oberfläche außerhalb des Bauteils haben keinen direkten Einfluss mehr. Nur noch der Teil, der sich im Bulk befindet, beeinflusst die Impedanz.

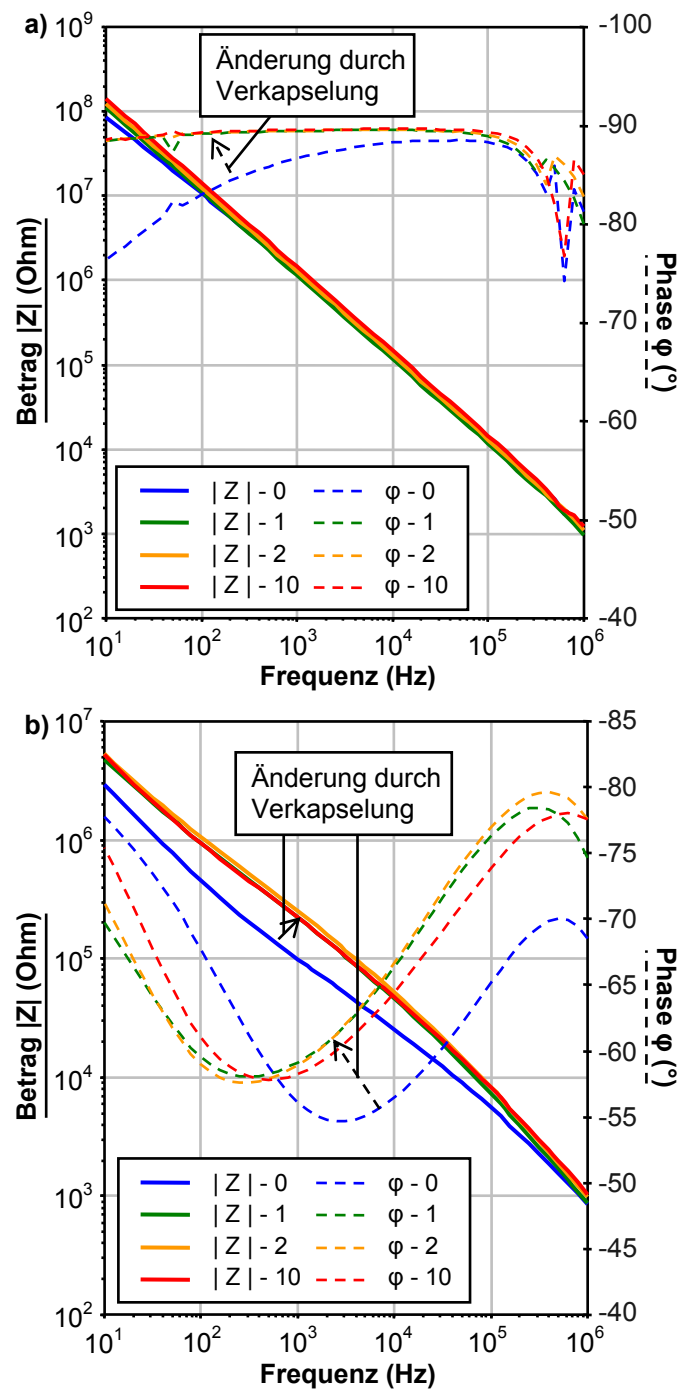


Abbildung 4.20: Impedanz eines 5-lagigen Kondensators aus 10 wt%-iger Lösung mit keiner (0), einer (1), zwei (2) und zehn (10) Schichten als Verkapselung gemessen unter a) Schutzgas (Tabelle 2.1, Bedingung a)) und b) Umgebungsatmosphäre (Tabelle 2.1, Bedingung b)).

## 4.5 Strom-Spannungs-Messungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen I-V-Messung sowohl unter Schutzgas als auch unter Umgebungsatmosphäre gezeigt und bewertet.

### 4.5.1 Messungen unter Schutzgasatmosphäre

Im Anschluss an Impedanzmessungen unter Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)) wurden mit Strom-Spannungs-Messungen die Leckstromdichte und die Durchbruchfeldstärke untersucht. Zusätzlich wurden die dominanten Leitmechanismen durch das hergestellte  $\text{ZrO}_2$  analysiert.

#### Leckstromdichte und Durchbruchfeldstärke

Das Ergebnis der I-V-Messungen an den in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Kondensatoren, mit unterschiedlicher Schichtanzahl und Präkursorkonzentration, ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Gezeigt werden jeweils für jede Variante die zwei der vier Messung mit der höchsten und niedrigsten Leckstromdichte per Feldstärke. Wie in der Literatur üblich wurde die Leckstromdichte  $J$  über der Feldstärke  $E$  aufgetragen. Für die Berechnung der Feldstärke wurde die Schichtdicke aus Tabelle 4.2 genutzt. Zu beachten ist, dass sich die in Kapitel 4.2 beschriebenen Messunsicherheiten auch auf die berechnete Feldstärke auswirken. Als Durchbruch wurde der Punkt in der Messung gewertet, ab dem der Strom in der logarithmischen Darstellung sprunghaft ansteigt und das Bauteil irreversibel geschädigt wurde.

	Durchschnitt	Minimum	Maximum
Leckstromdichte bei $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$	$\sim 2,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$< 1,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$4,3 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$
Leckstromdichte bei $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$	$\sim 29,0 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$4,86 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$67,2 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$
Durchbruchfeldstärke	$> 3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$	$2,7 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$	$> 3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$

Tabelle 4.3: Übersicht über die Leckstromdichte bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  und bei  $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  sowie die ermittelte Durchbruchfeldstärke. Der Durchschnitt der Durchbruchfeldstärke konnte nicht bestimmt werden, da bei den meisten Kondensatoren bis zur maximalen hier messtechnisch möglichen Feldstärke ( $3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ ) kein Durchbruch erfolgt ist.

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit ermittelte Durchbruchfeldstärke sowie die Leckstromdichte bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  und bei  $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  findet sich in Tabelle 4.3. Die gemessene durchschnittliche Leckstromdichte von rund  $2,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  ist relativ hoch und erfüllt die Forderung von Wagner [8] et al. nach einer Leckstromdichte von unter  $10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  für ein ideales Dielektrikum nicht. Vergleichbare Messwerte aus der Literatur stehen nicht zur Verfügung, da bei den einzigen beiden Publikationen mit vergleichbaren Rahmenbedingungen nur maximal bis  $0,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  (Leckstromdichte

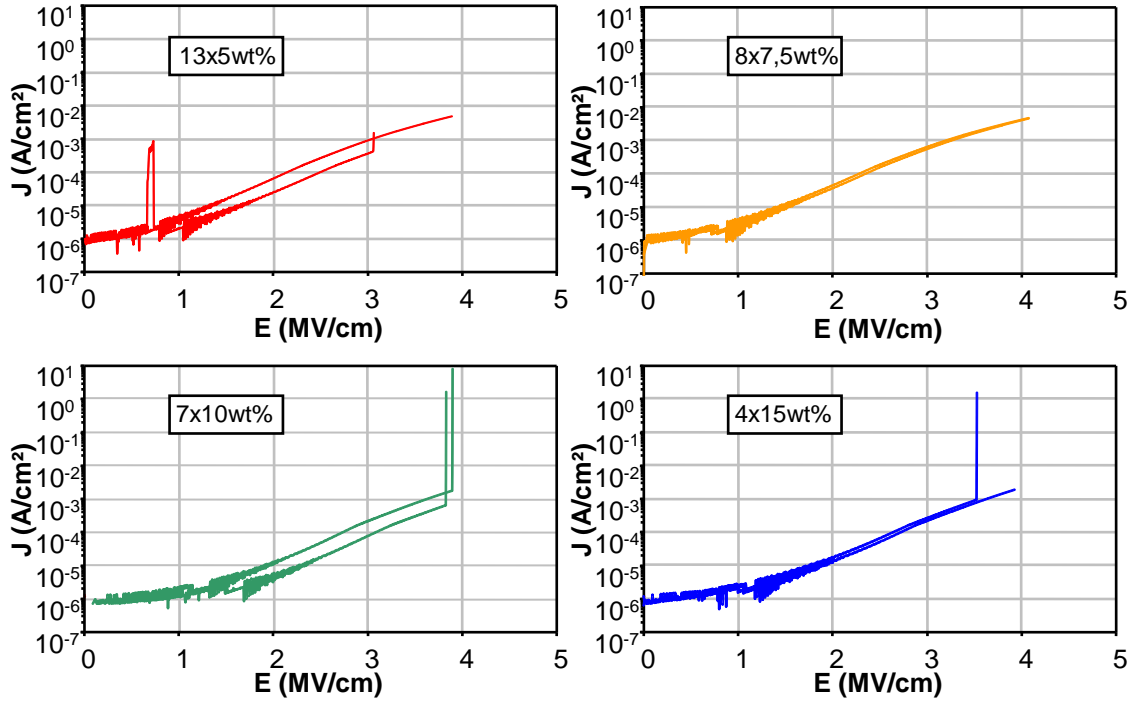


Abbildung 4.21: I-V-Messungen unter Schutzgas (Tabelle 2.1, Bedingung a)) an den in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtanzahl und Präkursorkonzentration. Gezeigt werden hier zwei der vier Messungen an Kondensatoren auf einem Substrat, jeweils mit der höchsten und der niedrigsten feldstärkenabhängigen Leckstromdichte. Aufgetragen ist diese für Kondensatoren mit einer Fläche von  $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$  über der Feldstärke.

$\sim 10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$ ) [94] bzw.  $0,08 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  (Leckstromdichte  $\sim 100 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$ ) [97] gemessen wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit durch die Messauflösung der Messgeräte vorgegebene untere Grenze lag für die untersuchten Kondensatoren bei  $1,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ . Sowohl bei  $0,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  als auch bei  $0,08 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  ist die Stromdichte geringer, hier wird nur das messgerätebedingte Grundrauschen erfasst.

Durch die vom Messgerät vorgegebene Leistungsbeschränkung wurde die Feldstärke bei den verwendeten Schichtdicken auf etwa  $3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  begrenzt. Die Mehrheit der untersuchten Kondensatoren zeigte bis zu diesem Wert nur einen Anstieg des Leckstroms, aber keinen Durchbruch. Dieser Wert liegt nur knapp unter der geforderten Mindestdurchbruchfeldstärke von  $4 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  nach Wager et al. [8]. Ein Teil der Kondensatoren verzeichnete jedoch einen Durchbruch im Bereich zwischen  $2,7 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  bis  $3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ . Die Schwankung ist damit sehr groß und teilweise weit unter den  $4 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ , die für ein ideales Dielektrikum nicht unterschritten werden sollten [8]. Messwerte mit vergleichbaren Rahmenbedingungen aus der Literatur stehen auch hier nicht zur Verfügung.

Sowohl bei der Leckstromdichte als auch bei der Durchbruchfeldstärke treten

sehr große Schwankungen auf. Dies ist sowohl zwischen Kondensatoren, die sich auf demselben Substrat befinden (siehe Abbildung 4.21), als auch zwischen Kondensatoren auf unterschiedlichen Substraten mit gleichem Impedanzverhalten, gleicher Dichte und gleicher Schichtdicke, der Fall. Ein Literaturvergleich hinsichtlich dieser Schwankung ist nicht möglich. Unabhängig von den Rahmenbedingungen der Publikationen, die zu Vergleichszwecken analysiert wurden (siehe Kapitel 3.2), sind dort immer nur einzelne Messungen zu finden und Informationen über Abweichungen fehlen völlig.

### Analyse der dominanten Leitmechanismen

Da das grundlegende Verhalten aller I-V-Messungen vergleichbar ist, wurde trotz der beobachteten großen Schwankungen eine Analyse hinsichtlich der dominanten Leitmechanismen vorgenommen. Alle Messkurven unterteilen sich hierbei in drei grob abgeschätzte Bereiche:

- ⇒ Bereich I bis knapp unter  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ <sup>‡</sup>: Dieser Messbereich ist nicht verwertbar, der Strom ist geringer als die messtechnische Grenze der zur Verfügung stehenden Geräte. Die entsprechenden Daten werden nicht weiter berücksichtigt.
- ⇒ Bereich II  $\sim 1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ <sup>‡</sup> bis  $\sim 2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ <sup>§</sup>: die Stromdichte steigt mit steigender Feldstärke.
- ⇒ Bereich III ab ca.  $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ <sup>§</sup> bis zur Durchbruchfeldstärke: die Stromdichte steigt weiterhin mit steigender Feldstärke.

Die Unterscheidung des zweiten und dritten Bereiches ist nicht unmittelbar ersichtlich, sondern erst durch eine weiterführende Analyse. Ein in Dielektrika oft beobachteter Leitmechanismus ist die Schottky- oder thermionische Emission [143]. Beispielhaft zeigt Abbildung 4.22 das ausgewertete Ergebnis einer I-V-Messung an einem 7-lagigen Kondensator aus 10 wt%-iger Lösung. Aufgetragen wurde dies als Schottky-Diagramm, mit dem Logarithmus der Stromdichte über der Wurzel der Feldstärke. Durch Umstellen von Gleichung 2.19 kann gezeigt werden, dass für die thermionische Emission ein linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen bestehen muss. Dieser findet sich im unteren und auch im oberen Teil der Messung. Beide Bereiche unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Steigung und des y-Achsenabschnitts. Durch entsprechende Umformung der Gleichung kann mit einem Koeffizientenvergleich aus der Steigung  $\frac{\Delta\sqrt{E}}{\Delta\ln(J)}$  der Geraden die relative Permittivität bestimmt werden:

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{\epsilon_0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot k_B^2 \cdot T^2 \left( \frac{\Delta\sqrt{E}}{\Delta\ln(J)} \right)^2} \quad (4.1)$$

<sup>‡</sup>Mittelwert, minimaler bzw. maximaler ermittelter Wert:  $0,7 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  bzw.  $1,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$

<sup>§</sup>Mittelwert, minimaler bzw. maximaler ermittelter Wert:  $1,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  bzw.  $2,8 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$

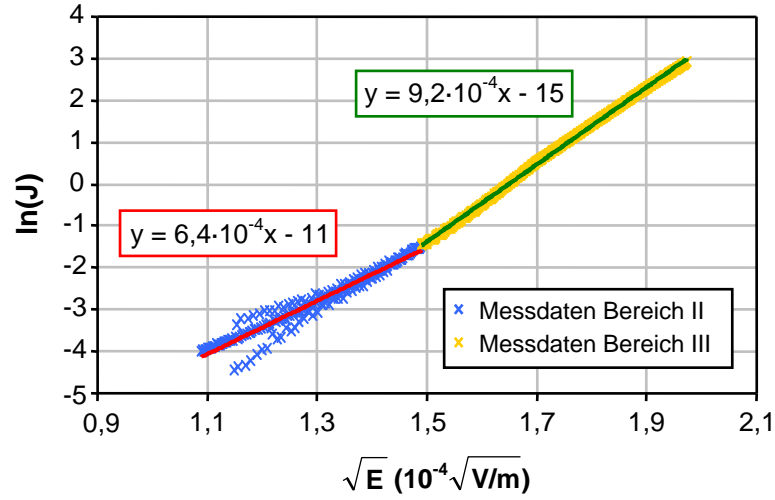


Abbildung 4.22: Schottky-Diagramm eines 7-lagigen Kondensators aus 10 wt%iger Lösung. Sowohl im unteren Kurvenbereich (Bereich II) als auch im oberen Kurvenbereich (Bereich III) kann ein linearer Verlauf beobachtet werden.

Für die untersuchte Messreihe ergibt sich bei der Auswertung des Bereichs II eine relative Permittivität von 5,6. Die bereits diskutierte Schwankung ist auch hier wieder entsprechend groß, der niedrigste ermittelte Wert liegt bei 3,9 und der höchste bei 6,5. Dieser Wert ist zwar niedriger als der per Impedanzmessung bestimmte Wert (siehe Tabelle 4.2), liegt jedoch innerhalb einer plausiblen Größenordnung. Hier muss berücksichtigt werden, dass die sich ergebende relative Permittivität nach Formel 4.1 eher der optischen Dielektrizitätskonstante entspricht: Abhängig von der Zeit, die Ladungsträger benötigen um vom Metall zum Leitungsband zu wechseln, können die beiden Dielektrizitätskonstanten gleich sein [143]. Dies ist jedoch nicht zwingend der Fall, die optische kann auch kleiner sein [143].

Da die relative Permittivität, bestimmt aus der Steigung von Bereich III, noch kleiner ist, muss hier ein anderer dominanter Leitmechanismus in Betracht gezogen werden. Ein der thermionischen Emission sehr ähnlicher Mechanismus ist die Poole-Frenkel-Emission (Gleichung 2.18). Während erstere elektroden-limitiert ist, ist letztere bulk-limitiert und damit ein Leitmechanismus durch das Dielektrikum selbst.

Abbildung 4.23 zeigt beispielhaft ein Poole-Frenkel-Diagramm, das auf denselben Messdaten wie das Schottky-Diagramm in Abbildung 4.22 beruht. Aufgetragen wurde hier der Logarithmus von Stromdichte durch Feldstärke über der Wurzel der Feldstärke. Wie nach Umformung von Gleichung 2.18 für diesen Leitmechanismus zu erwarten, ergibt sich hier ebenfalls ein linearer Zusammenhang. Bereich II und Bereich III unterscheiden sich auch diesmal durch die jeweilige Steigung. Die Berechnung der relativen Permittivität aus der Steigung  $\frac{\Delta\sqrt{E}}{\Delta\ln(J/E)}$  ist auch hier wieder



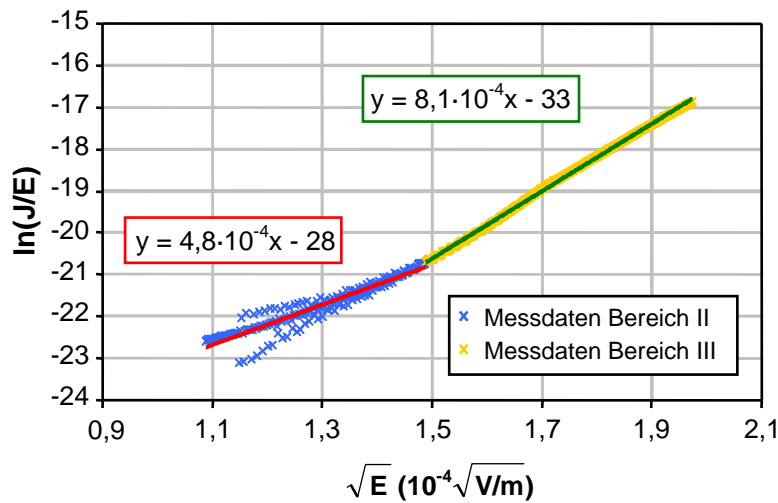


Abbildung 4.23: Poole-Frenkel-Diagramm eines 7-lagigen Kondensators aus 10 wt%-iger Lösung. Sowohl im unteren Kurvenbereich (Bereich II) als auch im oberen Kurvenbereich (Bereich III) kann ein linearer Verlauf beobachtet werden.

möglich:

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{\epsilon_0 \cdot \pi \cdot k_B^2 \cdot T^2 \left( \frac{\Delta \sqrt{E}}{\Delta \ln(J/E)} \right)^2} \quad (4.2)$$

Im Gegensatz zur Auswertung mithilfe der Formel für die thermionische Emission beträgt die relative Permittivität, die sich für Bereich II ergibt, jedoch im Mittel 43 und ist damit um mehr als Faktor 2 zu hoch. Für Bereich III ist dies nicht der Fall, hier liegt die mit Formel 4.2 berechnete relative Permittivität im Mittel bei 16,2, durch die große Schwankung maximal bei 20,2 und minimal bei 11,7. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den Ergebnissen aus der Impedanzspektroskopie in Tabelle 4.2 überein.

Zur weiterführenden Untersuchung wurden temperaturabhängige I-V-Messungen genutzt. Für den Leitmechanismus der thermionischen Emission ergibt sich laut [21] im sogenannten Richardson-Dushman-Diagramm ein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln(\frac{J}{T^2})$  und  $\frac{1}{T}$ . Zur Erstellung eines Richardson-Dushman-Diagramms wurden I-V-Messungen bis zu einer Feldstärke von  $3 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  an einem 5-lagigen Kondensator mit 10 wt%-iger Lösung bei Temperaturen von 144 °C bis 50 °C durchgeführt. Abbildung 4.24 zeigt die Stromdichte über der Feldstärke. Eine temperaturabhängige Veränderung ist eindeutig zu erkennen. Für die folgenden Messungen wurde die Messspannung begrenzt, um die Belastung des Kondensators möglichst gering zu halten und keinen Durchbruch zu provozieren. Während die Temperatur weiter bis −53 °C reduziert wurde, musste die Feldstärke schrittweise erhöht werden, um noch einen Strom größer als die untere Messgrenze des Messgerätes

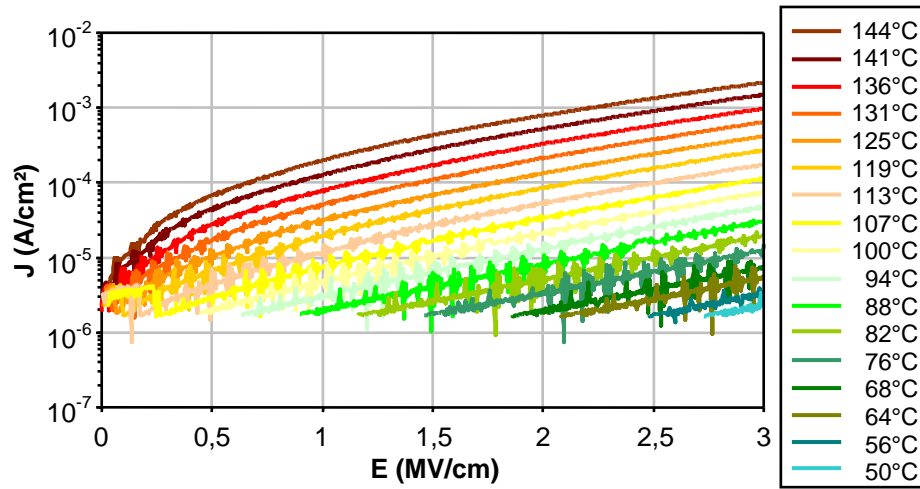


Abbildung 4.24: I-V-Messungen bis zu einer Feldstärke von  $3 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  an einem 5-lagigen Kondensator mit 10 wt%-iger Lösung durchgeführt bei Temperaturen von 144 °C bis 50 °C.

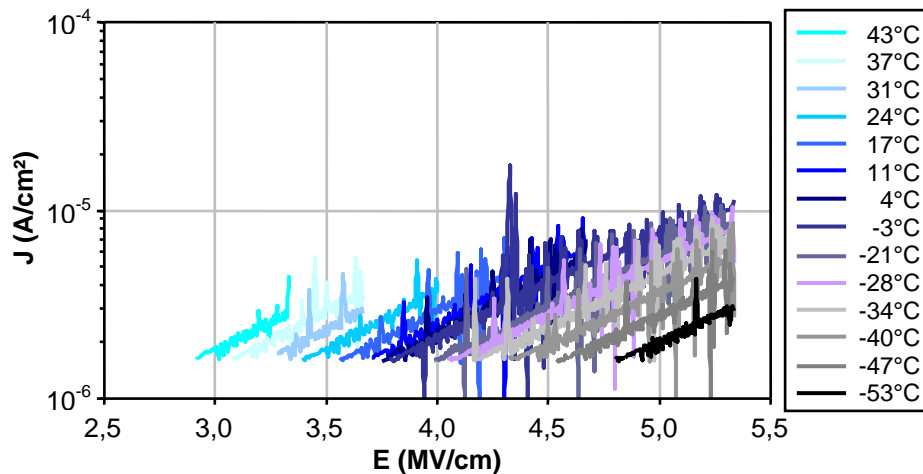


Abbildung 4.25: I-V-Messungen ab einer Feldstärke von  $2,5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  an einem 5-lagigen Kondensator mit 10 wt%-iger Lösung durchgeführt bei Temperaturen von 43 °C bis -53 °C.

detektieren zu können. Der zuvor beobachtete Trend setzt sich weiter fort (siehe Abbildung 4.25).

Im Schottky-Diagramm aufgetragen, wurde der lineare Teil der Messung ausgewertet und die sich durch Verlängerung ergebende Stromdichte bei  $0 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  bestimmt. Das sich hieraus ergebende Richardson-Dushman-Diagramm ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Im Bereich zwischen 144 °C und 24 °C kann deutlich der erwartete lineare Zusammenhang beobachtet werden. Bei niedrigeren Temperaturen streuen

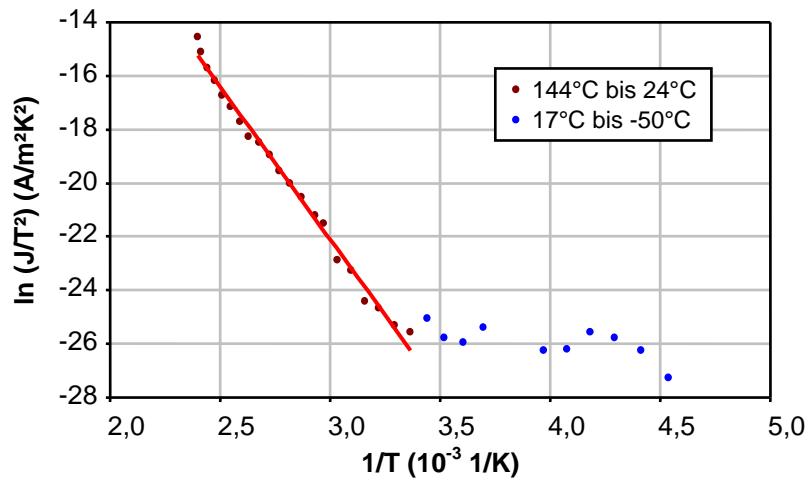


Abbildung 4.26: Richardson-Dushman-Diagramm bei einer Feldstärke von  $0 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ , bestimmt aus den Daten in Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25. Im Bereich zwischen 144 °C und 24 °C wurde mit einer roten Linie der lineare Zusammenhang gekennzeichnet.

die Ergebnisse. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Restfeuchtigkeit in der Glovebox auf der untersuchten Probe kondensiert. Damit kann eine Beeinflussung des Verhaltens nicht ausgeschlossen werden, die Feuchtigkeitssensitivität der  $\text{ZrO}_2$ -Schicht wurde bereits in Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4 intensiv diskutiert.

Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C zeigt sich bei niedriger Feldstärke ein Kurvenverlauf, der weder der thermionischen Emission noch der Poole-Frenkel-Emission zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 4.24). Da für niedrigere Temperaturen der relevante Bereich jedoch unterhalb der messtechnischen Grenze liegt, ist eine weitere Auswertung kein Bestandteil dieser Arbeit.

Die Poole-Frenkel-Emission ist wie die thermionische Emission auch ein temperaturabhängiger Leitmechanismus. Dominant ist dieser Mechanismus beim vorliegenden Material im höheren Spannungsbereich. Temperaturabhängige Messungen, wie zuvor für niedrigere Spannungen vorgestellt, sind damit nicht möglich. Das Bauteil müsste knapp unterhalb des Durchbruchs betrieben werden. Dieser ist jedoch durch die starke Schwankung im Durchbruchverhalten nicht sehr genau vorhersagbar, was eine zuverlässig wiederholbare Messung ausschließt. Auf eine entsprechend äquivalente Überprüfung musste im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

Nicht zuletzt aufgrund der großen Schwankung der Messdaten, sowie auch der Unsicherheit in der Schichtdicke, sind die Ergebnisse aus den I-V-Messungen kritisch zu beurteilen. Um detaillierte Informationen über die dominanten Leitmechanismen zu erhalten, sind weiterführende Untersuchungen notwendig, die kein Bestandteil dieser Arbeit waren.

Sowohl die thermionische Emission als auch die Poole-Frenkel-Emission sind Leitmechanismen, deren Dominanz prinzipiell für  $\text{ZrO}_2$ -Schichten publiziert wor-

den sind. Von Kim et al. [144] beispielsweise wird für einen Temperaturbereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  ebenfalls die thermionische Emission bei niedrigen Feldstärken nachgewiesen, gefolgt von einem Bereich höherer Feldstärke, in dem ebenfalls die Poole-Frenkel-Emission dominant ist. Im Gegensatz zum vorliegenden lösungsprozessierten Material wurden hier jedoch dünne  $\text{ZrO}_2$ -Schichten bei  $250^\circ\text{C}$  per Atomlagenabscheidung (ALD) aufgebracht. Kim et al. [144] zeigen, dass das Leckstromverhalten für die ALD-Schichten von der Prozesstemperatur beeinflusst wird, eine vergleichbare Untersuchung fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

Von Wang et al. [80] wurde lösungsprozessiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Gate-Dielektrikum untersucht und bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  kalziniert. Als dominanter Leitmechanismus wird hier ebenfalls thermionische Emission bei niedriger Feldstärke und die Poole-Frenkel-Emission bei höherer Feldstärke identifiziert.

Während die thermionische Emission ein elektroden-limitierter Mechanismus ist und damit nur den Kontakt zwischen Leiter und Dielektrikum betrifft, ist die Poole-Frenkel-Emission bulk-limitiert und wird häufig in amorphen Dielektrika beobachtet [145]. Ursache ist die relativ große Defektdichte in diesen Materialien. Damit stimmen die Ergebnisse in diesem Kapitel gut mit den vorher gezeigten Untersuchungen überein, denn Hydroxylgruppen sowie Wassermoleküle im Bulk-Material können zu entsprechenden Defektzentren in der Bandlücke des Materials führen. Messtechnisch besteht die Möglichkeit dies weiter mit XPS-Messungen zu untersuchen. Die Daten, die im Rahmen dieser Arbeit per XPS erhoben wurden, reichen dazu jedoch nicht aus.

#### 4.5.2 Messungen unter Umgebungsbedingungen

I-V-Messungen unter Umgebungsbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung b)) an identischen Kondensatoren, wie im vorherigen Kapitel 4.5.1, zeigen äquivalent zur Impedanzmessung ein deutlich anderes Verhalten (siehe Abbildung 4.27) als unter Schutzgas (siehe Abbildung 4.21). Die Stromdichte steigt bereits bei sehr niedriger Feldstärke stark an. Ab ca.  $0,1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  sind Schäden an den Kondensatoren zu beobachten, die obere Elektrode wird zerstört. Damit sind die Werte bei höherer Feldstärke nicht mehr aussagekräftig. Eine Auswertung der Durchbruchfeldstärke ist anhand der Messkurven alleine nicht möglich, da kein charakteristischer Stromanstieg, wie in Kapitel 4.5.1 gezeigt, auftritt. Ungeklärt ist außerdem, ob hier das Dielektrikum geschädigt wird oder nur die Elektroden aufgrund einer zu hohen Stromdichte. Bei  $0,1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  ist die Leckstromdichte bereits ca.  $0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ . Da mit der thermischen Nachbehandlung in Argon die Leckstromdichte deutlich sinkt, steht auch dies in Zusammenhang mit der Feuchtigkeit und den Hydroxylgruppen in der Schicht.

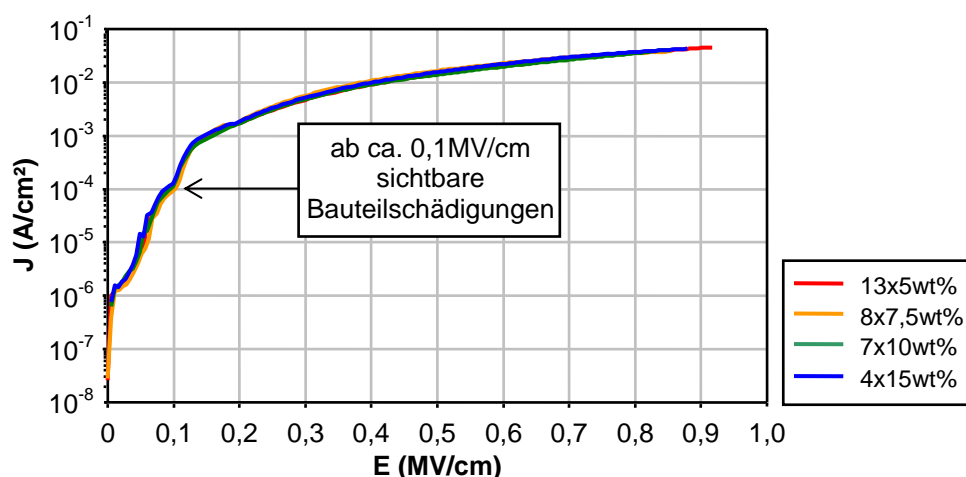


Abbildung 4.27: I-V-Messungen unter Umgebungsbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung b)) an den in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtanzahl und Präkursorkonzentration.

## 4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Charakterisierung von  $\text{ZrO}_2$ -Schichten vorgestellt, die aus dem für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Präkursor hergestellt wurden. Zuerst wurde die chemische Zusammensetzung des Dielektrikums per XPS überprüft und anschließend die präkursorkonzentrationsabhängige Schichtdicke bestimmt sowie deren Unsicherheit diskutiert.

Als Bauteil für die elektrische Charakterisierung wurden Kondensatoren genutzt. Per Impedanzspektroskopie wurde gezeigt, dass unter Schutzgasatmosphäre ein nahezu ideales kapazitives Bauteilverhalten gemessen werden konnte, während bei Messungen unter Umgebungsbedingungen eine starke Frequenzabhängigkeit beobachtet wurde. Durch Impedanzmessungen im Vakuum unter der Zugabe verschiedener Bestandteile der Luft sowie in technischer Luft konnte nachgewiesen werden, dass dies auf den Einfluss von Feuchtigkeit zurückzuführen ist.

Bei der weiteren Untersuchung der Schichteigenschaften konnte gezeigt werden, dass die Kapazität sich antiproportional zur Schichtanzahl verhält und dass eine Variation der Präkursorkonzentration sowie der Schichtanzahl bei gleicher Gesamtschichtdicke keinen Einfluss auf das elektrische Bauteilverhalten hat. Die unterschiedlichen Kalzinationszeiten der Einzelschichten innerhalb eines mehrlagigen Kondensators hat keine Auswirkungen auf das Bauteil gezeigt. Mit REM- und XRR-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass beide Parameter die innere Schichtstruktur nicht erkennbar beeinflussen. Die durchschnittliche relative Permittivität, bestimmt bei 10 kHz, lag bei 16.

In Kapitel 4.4.1 wurde anhand von REM-Aufnahmen gezeigt, dass die amorphen  $\text{ZrO}_2$ -Schichten eine körnige Struktur aufweisen. Mittels XRR-Messungen und Literaturdaten wurde festgestellt, dass die Dichte des vorliegenden Materials mit

$4,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  bis  $4,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  zu gering ist, um frei von Defekten wie Poren zu sein.

Bei der Analyse des Einflusses von Feuchtigkeit wurde mit XPS-Messungen eine Reduktion der Oberflächenhydroxylgruppen durch eine thermische Nachbehandlung von  $130^\circ\text{C}$  belegt. Durch Verkapselung des hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren mit  $\text{ZrO}_2$  konnte kein Feuchtigkeitsschutz der dielektrischen Schicht erreicht werden. Die Feuchtigkeit kann das untersuchte Material offenbar mühelos durchdringen.

Die Leckstromdichte und Durchbruchfeldstärke der  $\text{ZrO}_2$ -Schichten unter Schutzatmosphäre wurden mit I-V Messungen bestimmt. Die Durchbruchfeldstärke lag bei den meisten Messungen über  $3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ . Dies trifft relativ gut die Forderung nach einer idealen Durchbruchfeldstärke von mehr als  $4 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ . Allerdings zeigen die untersuchten Bauteile starke Schwankungen im Verhalten, welche Durchbrüche im Bereich zwischen  $2,7 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  bis  $3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  beinhalten. Bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  lag die Leckstromdichte im Mittel bei ca.  $2,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  und bei  $2 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  im Mittel bei ca.  $29 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ . Sie ist damit relativ hoch und überschreitet deutlich den idealen Wert von maximal  $10 \frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$  bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ . Auch die feldstärkenabhängige Leckstromdichte ist von starken Schwankungen betroffen.

Zusätzlich konnten anhand von I-V-Messungen die dominanten Leitmechanismen Schottky-Emission und Poole-Frenkel-Emission identifiziert werden. Mithilfe von temperaturabhängigen Messungen wurde die Schottky-Emission verifiziert.

Zuletzt wurde gezeigt, dass unter Umgebungsatmosphäre ein deutlich höherer Leckstrom fließt als unter Schutzgas. Schon bei einer sehr geringen Feldstärke von  $0,1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  steigt die Leckstromdichte auf  $0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ . Schäden am Bauteil konnten beobachtet werden.

Damit bedarf es einer weiteren Optimierung der hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten, um alle Anforderungen für die Nutzung als Dielektrikum zu erfüllen. Die Leckstromdichte könnte z.B. durch die Verwendung von einem Mischoxid statt reinem  $\text{ZrO}_2$  beeinflusst werden. Bei  $\text{ZrO}_2$ -Schichten, die mit einer geringen Menge Zinkoxid gemischt wurden, konnte im Rahmen der Arbeit abhängig vom Mischungsverhältnis eine reduzierte Leckstromdichte unter Schutzgas beobachtet werden, eine weiterführende Untersuchung fand hier jedoch nicht statt. Waggoner et al. [146] beispielsweise scheiden per ALD eine Mischung aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ab und erreichen damit eine reduzierte Leckstromdichte.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit in Umgebungsatmosphäre zu vermindern, könnten alternative Nachbehandlungsschritte zielführend sein. Für lösungsprozessiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haben Wang et al. [80] eine entsprechende Wirkung von Sauerstoffplasma beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reduktion der Feuchtigkeitssensitivität mithilfe von Tetrafluorkohlenstoff-Plasma ( $\text{CF}_4$ -Plasma) beobachtet werden, dieser Ansatz bedarf jedoch weiterführender Untersuchungen.

Durch Verkapselung der hier hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten könnte eine Stabilisierung des Verhaltens unter Umgebungsbedingungen erreicht werden. Hierbei müsste jedoch der Zustand, in dem das Bauteil verkapselt werden soll, festgelegt werden, ein geeignetes Verkapselungsmaterial gefunden werden und dessen Kompatibilität mit dem Dielektrikum untersucht werden.

## 5. Kapitel

# Ersatzschaltung für ZrO<sub>2</sub>-Kondensatoren

### Inhalt

5.1	Ersatzschaltung für die Impedanz unter Schutzgas . . . . .	77
5.2	Ersatzschaltung für die Impedanz unter Einfluss von Feuchtigkeit	79
5.2.1	$C_1    R_1$ : ZrO <sub>2</sub> und in der Schicht enthaltenes Wasser . .	82
5.2.2	CPE <sub>1</sub> : Diffusionsimpedanz . . . . .	84
5.2.3	CPE <sub>2</sub> : Oberflächenhydroxylgruppen . . . . .	86
5.2.4	$R_2$ : Kontaktwiderstand . . . . .	87
5.2.5	Beurteilung . . . . .	88
5.3	Zusammenfassung . . . . .	89

Im folgenden Kapitel wird die Impedanz der gemessenen Kondensatoren unter verschiedenen Bedingungen modelliert. Das unter Schutzatmosphäre (Tabelle 2.1, Bedingung a)) gemessene Verhalten wird mit dem einfachen Modell für reale verlustbehaftete Kondensatoren aus Kapitel 2.4.1 gefittet. Für die Modellierung der Impedanz unter Umgebungsbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung b)) wird eine komplexere Ersatzschaltung vorgestellt. Auf die einzelnen Komponenten dieser Schaltung wird anschließend eingegangen. Die Validität der Ersatzschaltung wird anhand der Messreihe aus Kapitel 4.3.2 unter dem Einfluss von trockener Luft (Tabelle 2.1, Bedingung d)) überprüft.

## 5.1 Ersatzschaltung für die Impedanz unter Schutzgas

Ein im Rahmen dieser Arbeit hergestellter Kondensator mit ZrO<sub>2</sub>-Dielektrikum zeigt, gemessen unter Schutzatmosphäre, eine Impedanz, die gegenüber dem idealen Bauteil geringfügig abweicht (siehe Kapitel 4.3.1). Für reale Kondensatoren wird, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, meist eine Ersatzschaltung mit einem Kondensator und einem parallelen Widerstand genutzt. Während der Kondensator

dabei der eigentlichen Kapazität des Dielektrikums zugeordnet ist, wird mit dem Widerstand der Leckstrom durch das Dielektrikum modelliert. Abbildung 5.1 zeigt anhand eines 7-lagigen Kondensators aus 10 wt%-iger Lösung einen Fit mit diesem Modell.

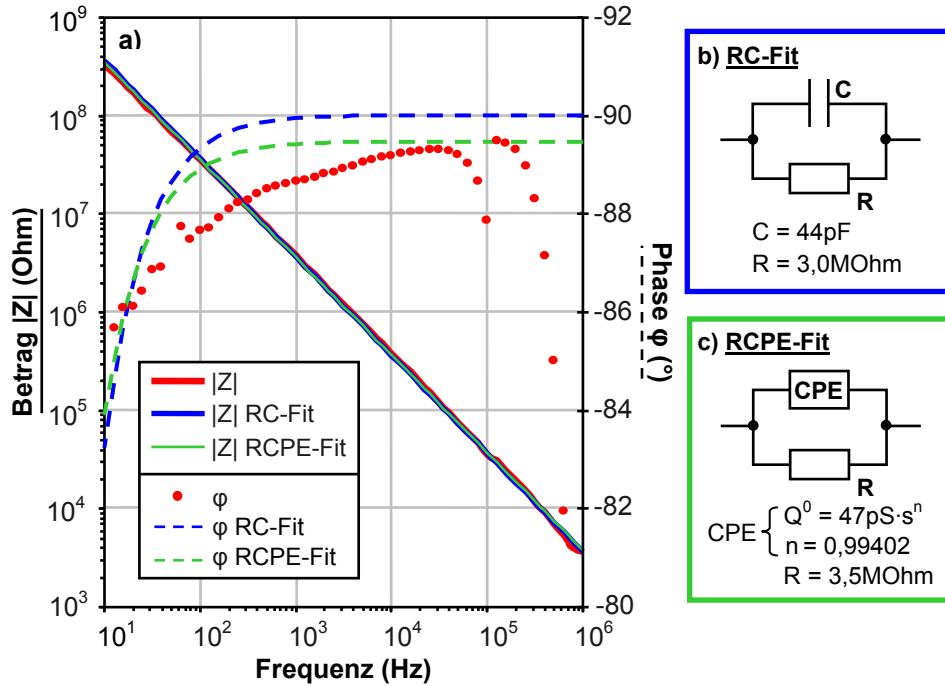


Abbildung 5.1: a) Impedanz eines Kondensators nach dem Ausheizen für 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  in Argon mit zwei Fits von zwei unterschiedlichen Ersatzschaltungen: b) ein Kondensator mit einem Parallelwiderstand und c) ein CPE mit Parallelwiderstand.

Die Messdaten zwischen 100 kHz und 1 MHz wurden für den Fit nicht berücksichtigt, da hier das Messergebnis durch die bereits erwähnten (siehe Kapitel 4.3.1) messgerätebedingten Einflüsse beeinträchtigt wird. Aus Beobachtungen an Messungen mit Referenzkondensatoren verschiedener Kapazität lässt sich zusammenfassen, dass in diesem Bereich real mit einem leichten Phasenabfall von wenigen Grad zu rechnen ist. Dieses Verhalten kann durch das Hinzufügen eines Serienwiderstandes modelliert werden, der den Kontaktwiderstand abbildet. In Kapitel 5.2 wird hierauf näher eingegangen.

Neben einem Fit mit einer Ersatzschaltung mit Kondensator und Parallelwiderstand zeigt Abbildung 5.1 überdies einen Fit in dem der Kondensator durch ein CPE ersetzt wurde. Hierdurch lässt sich die Abweichung zur Messung geringfügig reduzieren. Der Parameter  $n$  für das CPE liegt dabei jedoch nahe an 1 (0,99402). Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, deutet dies darauf hin, dass der Kondensator damit geringfügig vom idealen Verhalten abweicht. Nach [147] kann die reale Kapazität für den vorliegenden Fall eines CPE mit  $n \rightarrow 1$  mit einem Parallelwiderstand



$R$  und dem CPE-Parameter  $Q^0$  bestimmt werden mit:

$$C = \frac{(Q^0 \cdot R)^{(\frac{1}{n})}}{R} \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse für die Kapazität und relative Permittivität aus der Messung in Abbildung 5.1 sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Kapazität wurde mit den beiden diskutierten Ersatzschaltungen bestimmt sowie bei 10 kHz nach Formel 2.11 berechnet. Hieraus wurde jeweils die relative Permittivität mit Formel 2.2 berechnet. Bei den Fittings fallen die Ergebnisse etwas höher aus. Hierbei wird jedoch der gesamte Messbereich berücksichtigt und nicht nur der Einzelmesswert bei 10 kHz. Im Vergleich zu den messtechnisch bedingten Ungenauigkeiten sind diese Abweichungen vernachlässigbar. Für die Modellierung des Kondensators unter Schutzgas ist das Modell mit einem Kondensator und einem Parallelwiderstand hinreichend genau. Der Fit mit CPE in Abbildung 5.1 ist nur geringfügig näher am Messergebnis.

Berechnungsmethode	Kapazität	relative Permittivität
Ersatzschaltung mit Kondensator und Parallelwiderstand	44pF	16,4
Ersatzschaltung mit CPE und Parallelwiderstand	47pF	17,2
Berechnet aus der gemessenen Impedanz bei 10 kHz (Formel 2.11 und 2.2)	42pF	15,6

Tabelle 5.1: Kapazität und relative Permittivität, bestimmt mit drei verschiedenen Methoden an einem 7-lagigen Kondensator mit 10 wt%-iger Lösung.

## 5.2 Ersatzschaltung für die Impedanz unter Einfluss von Feuchtigkeit

Eine einfache Ersatzschaltung mit nur zwei Komponenten reicht nicht aus, um das komplexe Verhalten der  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren unter Umgebungsbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung d)) zu beschreiben.

Für die Ersatzschaltung unter Umgebungsbedingungen muss der Einfluss der Feuchtigkeit berücksichtigt werden. Abbildung 5.2 zeigt ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Modell, bei dem - neben Kapazität und Parallelwiderstand für einen realen Kondensator - zwei CPE ( $\text{CPE}_1$  und  $\text{CPE}_2$ ) ergänzt wurden.  $\text{CPE}_1$  ist dabei dem Diffusionsprozess, bedingt durch die Feuchtigkeit, zugeordnet und  $\text{CPE}_2$  den Oberflächenhydroxylgruppen. Weiterhin wurde die Ersatzschaltung mit dem Serienwiderstand  $R_2$  vervollständigt. Dieser Kontaktwiderstand wurde bereits in Kapitel 5.1 erwähnt und bildet die Verluste durch den Messaufbau ab. Die

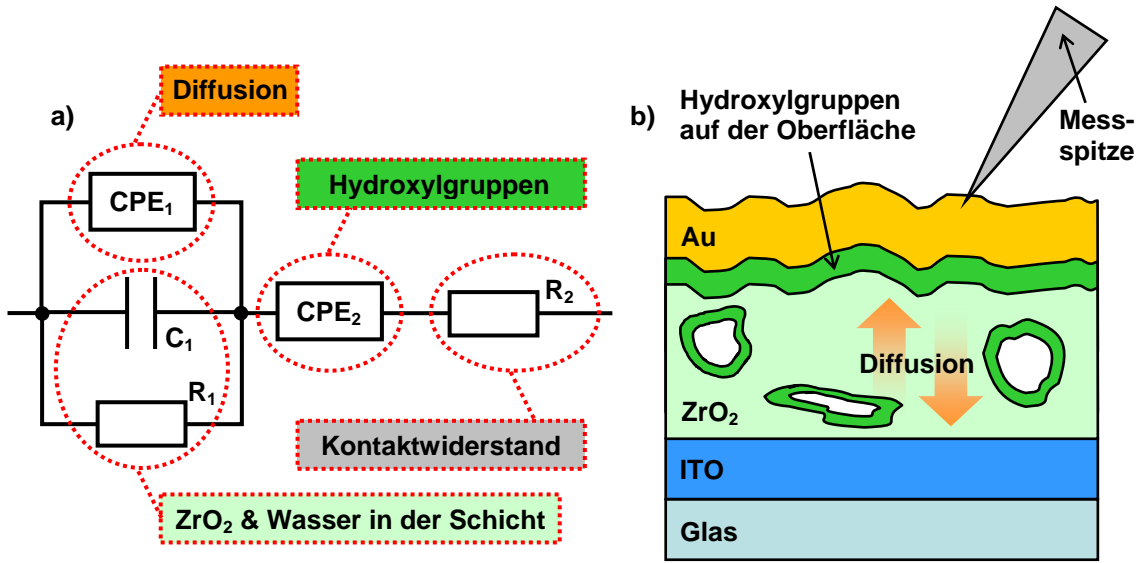


Abbildung 5.2: a) Ersatzschaltung für das Fitting der Impedanz eines Kondensators unter Einfluss von Feuchtigkeit. b) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus mit Zuordnung der einzelnen Komponenten aus der Ersatzschaltung.

Gesamtimpedanz  $Z_{\text{gesamt}}$  lässt sich nach dieser Ersatzschaltung berechnen mit:

$$Z_{\text{gesamt}} = \frac{\overbrace{\frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega \cdot C_1 + Q_1^0 \cdot (j\omega)^{n_1}}}}^{R_1 \parallel C_1 \parallel \text{CPE}_1}} + \frac{\overbrace{\frac{1}{Q_2^0 \cdot (j\omega)^{n_2}}}}^{\text{CPE}_2}} + R_2 \quad (5.2)$$

Anhand der Variation eines Einflussfaktors, der die gemessene Impedanz  $Z_{\text{gesamt}}$  beeinflusst, kann überprüft werden, ob die gezeigte Ersatzschaltung valide ist. Die Validität ist bestätigt, wenn sich die einzelnen Komponenten des Modells entsprechend abhängig vom Einflussfaktor ändern [148] und ein Fit für jeden Fall möglich ist. Um dies zu überprüfen, wurden Messungen aus der Messreihe unter trockener Luft (Tabelle 2.1, Bedingung d)) aus Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.7 ausgewählt. In dieser Messreihe wurde unter kontinuierlichen Impedanzmessungen an einem 3-lagigen Kondensator aus 10 wt%-iger Lösung die relative Luftfeuchtigkeit (RH) durch Spülung mit trockener Luft erst innerhalb von 30 min von ca. 25 % auf unter 3 % reduziert. Anschließend wurde die relative Luftfeuchtigkeit für weitere 20 min konstant gehalten. Mit der Ersatzschaltung aus Abbildung 5.2 wurden diese Messergebnisse gefittet. Zur Modellvalidierung wird hier der Einflussfaktor Luftfeuchtigkeit verwendet und die davon abhängige Änderung der einzelnen Komponenten bewertet.

Abbildung 5.3 a) und Abbildung 5.3 b) zeigen zwei dieser Messungen an einem 3-lagigen Kondensator aus 10 wt%-iger Lösung. Zusätzlich wurde jeweils der dazugehörige Fit abgebildet. Weitere Messungen unter dem Einfluss trockener Luft aus derselben Messreihe inklusive Fit sind im Anhang in Abbildung A.3 dargestellt.

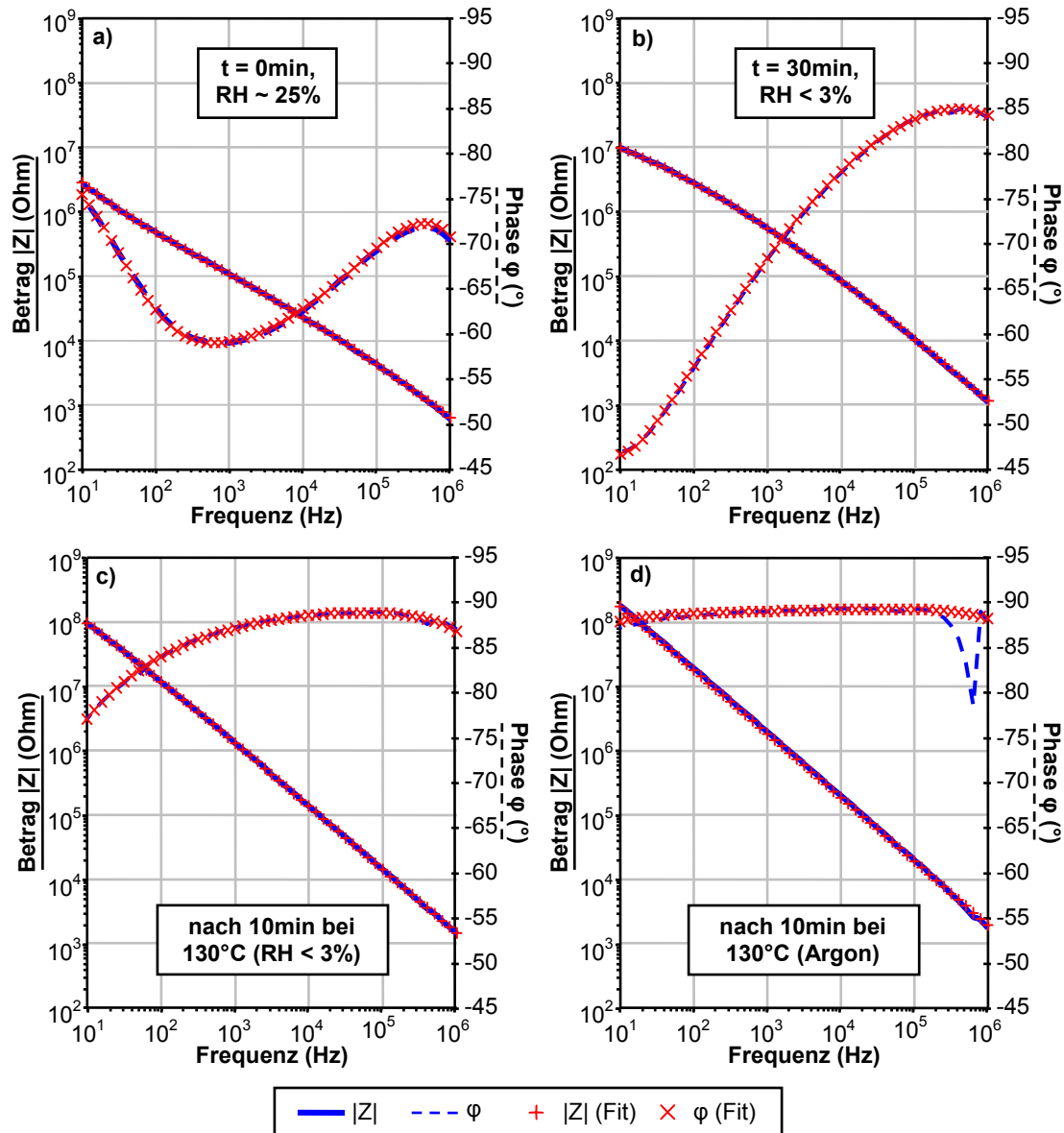


Abbildung 5.3: Vergleich von Impedanzmessung und Fit mit dem Modell aus Abbildung 5.2 für eine Messung bei a) ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit, b) unter dem Einfluss von trockener Luft, c) nach dem Ausheizen für 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  in trockener Luft und d) nach dem Ausheizen für 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  unter Argon.

Derselbe Kondensator wurde anschließend für 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  in trockener Luft ausgeheizt, um den Einfluss der Feuchtigkeit weiter zu reduzieren. Die entsprechenden Messdaten und der dazugehörige Fit werden in Abbildung 5.3 c) gezeigt. Abbildung 5.3 d) beinhaltet eine Messung sowie den entsprechenden Fit nach 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  in Argon (Tabelle 2.1, Bedingung a)). Die Abweichung zwischen Fit und Messung in Abbildung 5.3 d) im Bereich zwischen 100 kHz und 1 MHz ist

messgerätbedingt und vernachlässigbar. Ein Fit mit der vorgestellten Ersatzschaltung aus Abbildung 5.2 ist hier für jeden Fall möglich. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten dieser Ersatzschaltung vorgestellt und ihre jeweilige Veränderung abhängig von der Feuchtigkeit diskutiert, um die Validität des Modells zu überprüfen.

### 5.2.1 $C_1 || R_1$ : $\text{ZrO}_2$ und in der Schicht enthaltenes Wasser

Das dielektrische Verhalten einer porösen Schicht wird nicht nur durch das Dielektrikum selbst, sondern auch durch das Material, dass sich in den Poren befindet, bestimmt [149]. Wasser in der Schicht hat durch seine große relative Permittivität von rund 80 [150] einen starken Einfluss. Bei reduzierter Luftfeuchtigkeit und damit sinkendem Wassergehalt in der Schicht, nimmt stattdessen beispielsweise Luft dessen Platz in den Poren ein. Luft wiederum hat eine sehr geringe relative Permittivität von 1 [151]. Hierdurch sinkt die Gesamtkapazität der Schicht.

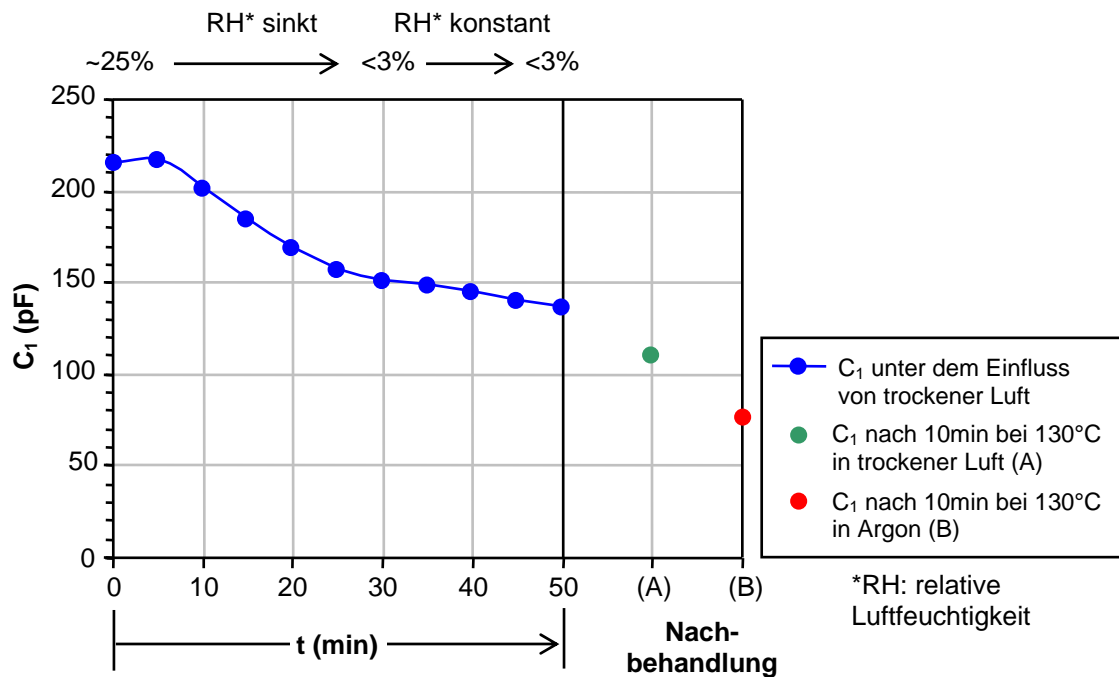


Abbildung 5.4: Fittingergebnis für die Kapazität  $C_1$  aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 unter dem Einfluss von trockener Luft, sowie nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) und Argon (B).

Abbildung 5.4 zeigt den Einfluss von trockener Luft auf die Kapazität  $C_1$  aus der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2. Hierzu wurde, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, an ausgewählten Messungen aus der Messreihe unter dem Einfluss von trockener Luft ein Fitting mit dem Modell aus Abbildung 5.2 durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Fittings für die Kapazität  $C_1$  wurden über die Zeit und die Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit aufgetragen. Ergänzt wurde das Diagramm in Abbil-

dung 5.4 um das Fittingergebnis für eine Messung, bei der das Bauteil für 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) und Argon (B) ausgeheizt wurde.

Die Kapazität  $C_1$  erfährt einen Abfall um etwa 25 % wenn die Feuchtigkeit sinkt. Die thermische Nachbehandlung unter trockener Luft führt zu einer weiteren Reduktion. Noch niedriger fällt das Fittingergebnis nach der thermischen Nachbehandlung in Argon aus. Gemäß der Vorüberlegung besteht die Kapazität  $C_1$  nicht aus einer Kapazität, sondern aus zwei Kapazitäten. Die eine der beiden Kapazitäten ist dem  $\text{ZrO}_2$  zugeordnet und bleibt konstant, die andere ist dem Einfluss durch das Wasser in den Poren zugeordnet und muss demnach mit sinkendem Feuchtigkeitsgehalt sinken. Mit einer Parallelschaltung ergibt sich für  $C_1$ :

$$C_1 = C_{\text{ZrO}_2} + C_{\text{Pore}} \quad (5.3)$$

$C_{\text{ZrO}_2}$  ist hier die Kapazität des  $\text{ZrO}_2$  und  $C_{\text{Pore}}$  die Kapazität des Porenhalt, Wasser oder Luft. Die Änderung von  $C_{\text{Pore}}$  hat damit einen direkten Einfluss auf die Gesamtkapazität  $C_1$ .

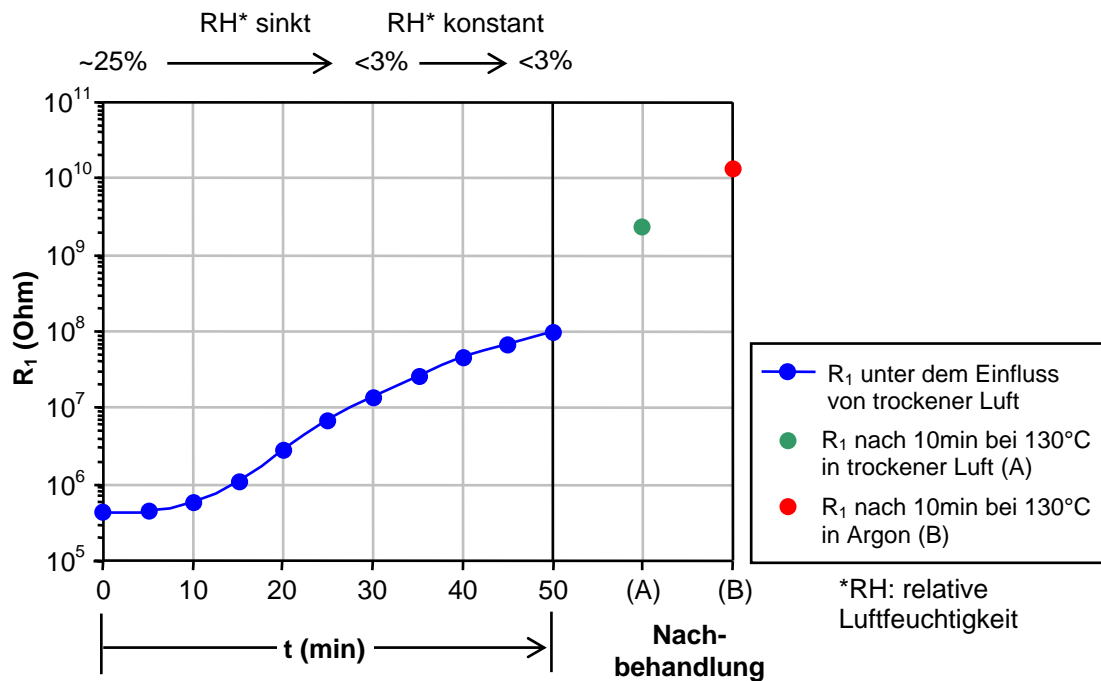


Abbildung 5.5: Fittingergebnis für den Widerstand  $R_1$  unter dem Einfluss von trockener Luft, sowie nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) und Argon (B).

In Abbildung 5.5 ist eine große Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit beim Fittingergebnis für den Widerstand  $R_1$  zu erkennen, das äquivalent zu  $C_1$  bestimmt und aufgetragen wurde. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass unter dem Einfluss von Feuchtigkeit ein deutlich höherer Leckstrom durch das Dielektrikum fließt (siehe Kapitel 4.5.2). Sinkt der Feuchtigkeitsgehalt, so steigt auch der Widerstand  $R_1$ .

Genau wie bei der Kapazität  $C_1$  kann der Widerstand  $R_1$  als aus zwei Teilen bestehend betrachtet werden: ein konstanter Widerstand, der dem Leckstrom durch das ZrO<sub>2</sub> selbst zugeordnet ist und ein zweiter Widerstand, der dem Leckstrom aufgrund des Wassers in der Schicht zugeordnet ist. Für zwei parallele Widerstände gilt:

$$R_1 = \frac{1}{\frac{1}{R_{ZrO_2}} + \frac{1}{R_{Pore}}} \quad (5.4)$$

$R_{ZrO_2}$  ist dabei der Leckstromwiderstand des ZrO<sub>2</sub> und  $R_{Pore}$  der Widerstand des Wassers bzw. Porenhalt. Steigt  $R_{Pore}$  mit abnehmender Feuchtigkeit in der Schicht, steigt damit auch der Gesamtwiderstand  $R_1$ , wie es im Fittingergebnis in Abbildung 5.5 der Fall ist.

Der Feuchtigkeitsgehalt in der Glovebox mit Argon ist geringer als 0,5 ppm. In der Flowbox kann dagegen nur eine relative Luftfeuchtigkeit von knapp unter 3 % erreicht werden. Damit ist die Restfeuchtigkeit in der Schutzatmosphäre geringer und die Kapazität  $C_1$  deshalb dort niedriger bzw. der Widerstand  $R_1$  höher als unter trockener Luft. Außerdem führt dies dazu, dass durch denselben thermischen Nachbehandlungsschritt wie unter Argon kein identisches Messergebnis erreicht wird (siehe Abbildung 5.3 c) und d)).

### 5.2.2 CPE<sub>1</sub>: Diffusionsimpedanz

Ein CPE ist, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, ein mathematisches Bauteilmodell. Seine physikalische Bedeutung wird durch den Parameter  $n$  (siehe Formel 2.13) bestimmt. Ein Sonderfall liegt vor, wenn  $n$  ungefähr 0,5 beträgt. In diesem Fall spricht man von einer so genannten Warburg-Impedanz oder auch einer Diffusionsimpedanz [148][152]. Sie wird häufig zur Modellierung von Diffusionsprozessen in elektrochemischen Systemen eingesetzt, wie beispielsweise in [153][154][155].

In Kapitel 4.4.3 wurde gezeigt, dass Feuchtigkeit in die ZrO<sub>2</sub>-Schicht eindringt. Zur Berücksichtigung des nicht näher definierten Diffusionsprozesses, bedingt durch die Feuchtigkeit, wurde CPE<sub>1</sub> in die Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 eingefügt. Abbildung 5.6 zeigt das Ergebnis des Fittings für CPE<sub>1</sub>, äquivalent zu den Ergebnissen für  $C_1$  und  $R_1$ . Wie erwartet, liegt hier der  $n$ -Parameter von CPE<sub>1</sub> bei ca. 0,5 solange Diffusionsprozesse, bedingt durch die Feuchtigkeit, stattfinden. Für  $n=0,5$  ist  $Q_1^0$  der Warburg-Koeffizient, in den beispielsweise die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Komponenten eingehen [152]. Eine weiterführende Untersuchung des Diffusionsprozesses fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

Je kleiner  $Q_1^0$  von CPE<sub>1</sub> wird, desto geringer ist der Einfluss auf die Impedanz im betrachteten Frequenzbereich. Dies kann auch anhand einer Grenzwertbetrachtung für  $Q_1^0$  in Formel 5.2 beobachtet werden. Für  $Q_1^0 \rightarrow 0$  geht der entsprechende Term der Gleichung gegen 0.

Auffällig ist hier besonders der starke Abfall von  $Q_1^0$  durch die thermische Nachbehandlung, verbunden mit einem gleichzeitigen Anstieg des Parameters  $n$ . Nach 10 min bei 130 °C in Argon (B) nimmt  $n$  einen Wert von ca. 0,9 an. Damit handelt

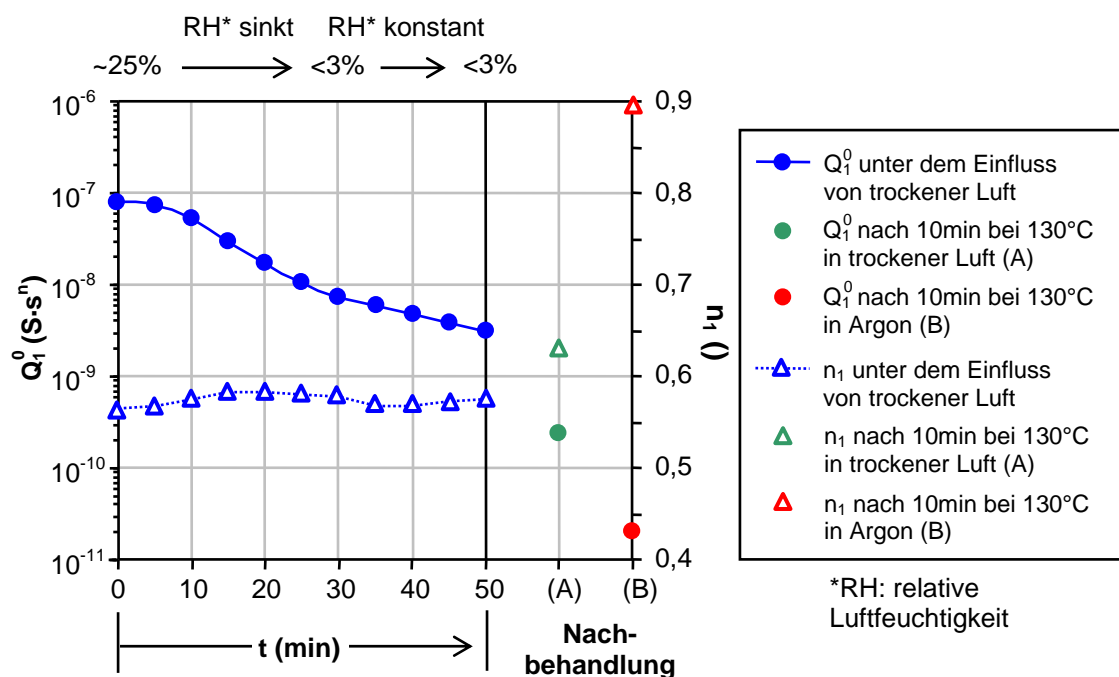


Abbildung 5.6: Fittingerggebnis für das  $CPE_1$  unter dem Einfluss von trockener Luft, sowie nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) und Argon (B). Auf der linken Ordinate ist der CPE-Parameter  $Q_1^0$  aufgetragen und auf der rechten  $n_1$ .

es sich hier nun nicht mehr um eine Diffusionsimpedanz, sondern vielmehr um eine weitere Kapazität. Diffusionsprozesse bedingt durch Feuchtigkeit sind nach der thermischen Nachbehandlung unter Schutzgas voraussichtlich nur noch sehr gering und für den Fit vernachlässigbar. Damit ist in diesem Zustand  $CPE_1$  nur ein Artefakt, das durch den Fit entsteht und muss physikalisch zu der Kapazität  $C_1$  als Parallelkondensator addiert werden. Diese These wird davon unterstützt, dass sich aus dem Fittingergebnis  $C_1$  und  $CPE_1$  unter Argon eine relative Permittivität von etwa 16 berechnen lässt. Dieses Ergebnis stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den berechneten relativen Permittivitäten aus Kapitel 5.1 in Tabelle 5.1 überein.

Das Fittingergebnis nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) zeigt eine Reduktion von  $Q_1^0$  und ergibt für  $n$  einen Wert von ca. 0,63. Dieser Wert ist zu hoch für eine reine Diffusionsimpedanz, aber nicht hoch genug für eine Kapazität. Eine sinnvolle weitere Differenzierung ist ohne weiterführende Untersuchungen nicht möglich. Das Ergebnis spricht jedoch dafür, dass der Feuchtigkeitsgehalt in der Schicht hier so gering ist, dass die Diffusionsprozesse nur noch eine untergeordnete Rolle spielen, jedoch noch nicht so vernachlässigbar sind, wie unter Argon. Wie bereits in Kapitel 5.2.1 diskutiert, ist der Restfeuchtigkeitsgehalt in der Flowbox höher als in der Glovebox.

### 5.2.3 $\text{CPE}_2$ : Oberflächenhydroxylgruppen

Die auf dem  $\text{ZrO}_2$  absorbierten Hydroxylgruppen werden in der Ersatzschaltung in Abbildung 5.2 durch  $\text{CPE}_2$  abgebildet. Dieses befindet sich in Reihe zu den vorher beschriebenen Elementen.

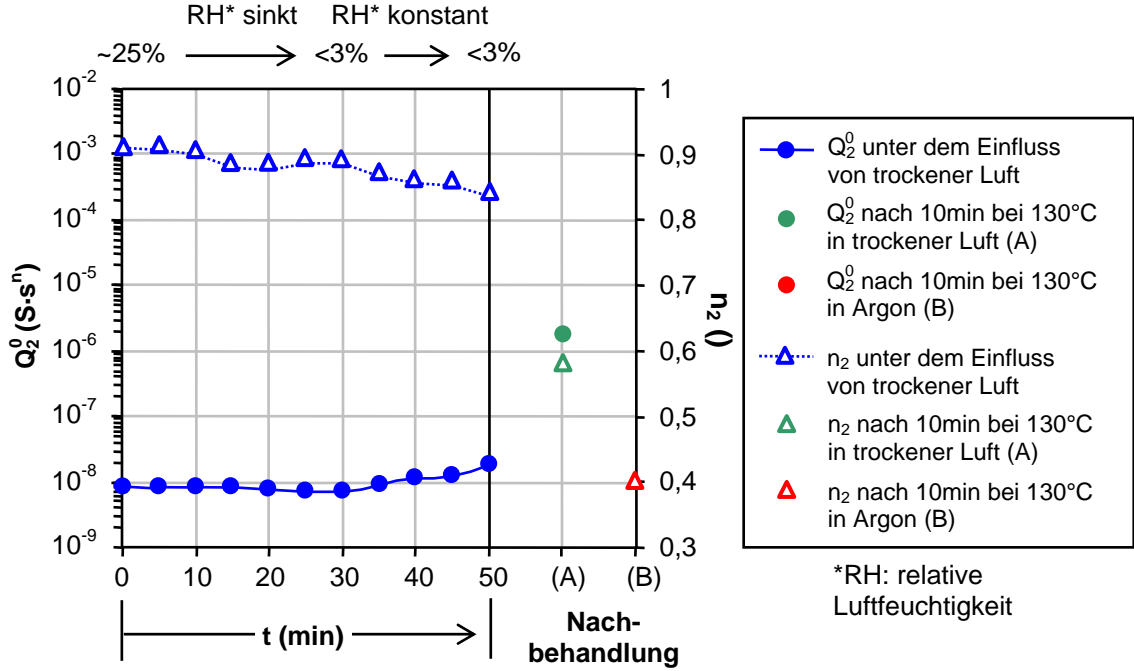


Abbildung 5.7: Fittingerggebnis für das  $\text{CPE}_2$  unter dem Einfluss von trockener Luft, sowie nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) und Argon (B). Auf der linken Ordinate ist der CPE-Parameter  $Q_2^0$  aufgetragen und auf der rechten  $n_2$ . Nicht im Diagramm dargestellt ist der Wert für  $Q_2^0$  im Fall der thermischen Nachbehandlung (B). Er liegt mit ca.  $5 \times 10^4$  weit außerhalb der gewählten Skalierung.

Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis des Fittings für  $\text{CPE}_2$ , äquivalent zu den Ergebnissen für  $C_1$ ,  $R_1$ , und  $\text{CPE}_1$ . Der Parameter  $n$  liegt hier zwischen 0,8 bis 0,9. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben und beispielsweise in [148] erläutert, ist  $\text{CPE}_2$  damit ein nicht idealer Kondensator. Seine Kapazität hängt von der Hydroxylgruppenschicht auf der Oberfläche des porösen  $\text{ZrO}_2$  ab. Erst durch den Einsatz einer thermischen Nachbehandlung bei 130 °C kann eine deutliche Veränderung der Parameter von  $\text{CPE}_2$  beobachtet werden. In Kapitel 4.4.2 wurde gezeigt, dass bei Temperaturen von 130 °C unter Vakuum eine Reduktion der Hydroxylgruppen beobachtet werden kann.

Das Fittingerggebnis für  $Q_2^0$  steigt durch die thermische Nachbehandlung um mehrere Größenordnungen an, während  $n_2$  fällt. Nach 10 min bei 130 °C unter Argon wird  $Q_2^0$  so groß, dass der Einfluss auf das Fittingerggebnis vernachlässigbar ist ( $Q_2^0 \sim 5 \times 10^4$ ). Dies kann ebenso wie bei  $Q_1^0$  anhand einer Grenzwertbetrachtung für  $Q_2^0$  in Formel 5.2 beobachtet werden. Für  $Q_2^0 \rightarrow \infty$  geht der entsprechende



Term der Gleichung gegen 0. Am Fittingergebnis für  $CPE_2$  nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft lässt sich der Einfluss der Restluftfeuchtigkeit in der Flowbox erkennen, ähnlich wie bereits in Kapitel 5.2.2 für  $CPE_1$  diskutiert.

Der Einfluss der Hydroxylgruppen wird damit in der vorgestellten Ersatzschaltung mit  $CPE_2$  zusammengefasst. Alternativ wäre es beispielsweise möglich, stattdessen eine Parallelschaltung mit einem Kondensator, einem Widerstand und einem CPE zu nutzen, um die Effekte weiter aufzuschlüsseln. Für das Fitting erhöht sich damit aber die Zahl der Parameter. Ohne eine sehr sorgfältige Wahl der Start-Parameter konvergiert das Modell nicht mehr. Grundvoraussetzung dafür ist eine weiterführende Untersuchung der Effekte bezüglich der Hydroxylgruppen, die nicht Bestandteil dieser Arbeit war. Deshalb wurde hier mit  $CPE_2$  eine Minimalversion gewählt, die den wesentlichen Einfluss abbildet.

#### 5.2.4 $R_2$ : Kontaktwiderstand

Kontaktwiderstände treten vor allem am Übergang von der Messspitze zum Messpunkt auf. Für die Kontaktierung der unteren Elektrode muss die  $ZrO_2$ -Schicht mechanisch durchdrungen werden. Besonders an dieser Stelle ist mit einem erhöhten Kontaktwiderstand zu rechnen. Auch die kurzen Zuleitungen zwischen Kontaktierungsstelle und Kondensator sind als Bestandteil des Kontaktwiderstandes anzusehen.

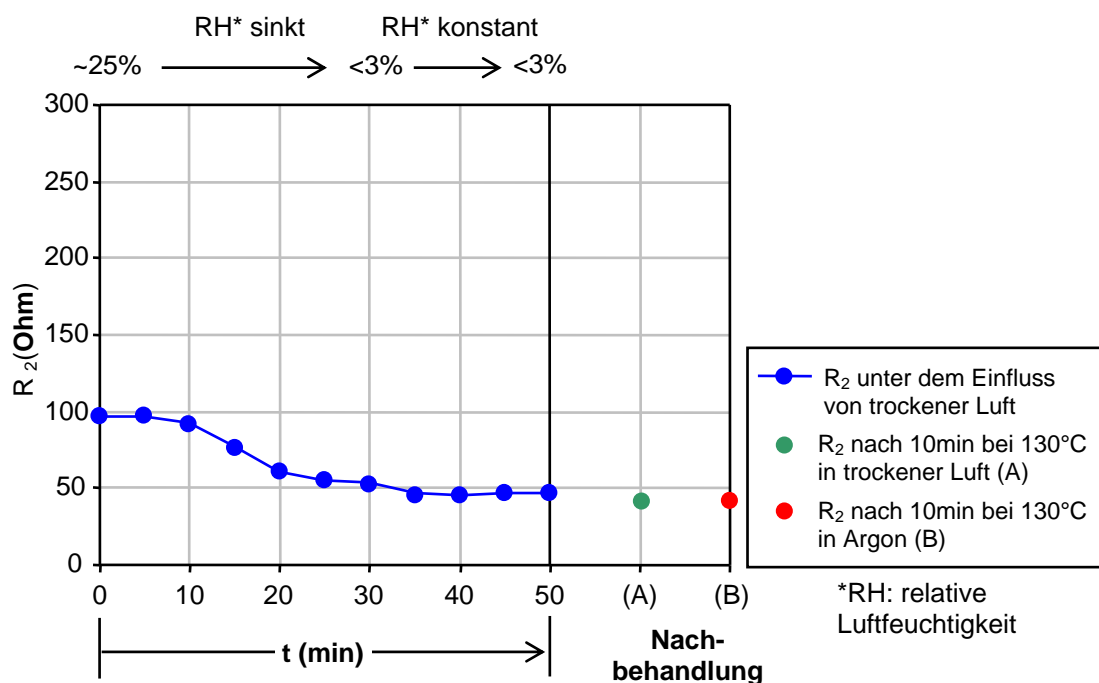


Abbildung 5.8: Fittingergebnis für den Widerstand  $R_2$  unter dem Einfluss von trockener Luft, sowie nach 10 min bei 130 °C in trockener Luft (A) und Argon (B).

Im vorliegenden Messaufbau wurde der Kontaktwiderstand durch die Verwendung von Gold für die oberen Elektroden optimiert. Die Kontaktierbarkeit der unteren Elektroden aus ITO wurde durch die Verwendung einer Kontakthilfe aus Gold verbessert (Kapitel 2.3.2, Abbildung 2.6). Beim Fitting ergibt sich erwartungsgemäß nur ein sehr kleiner Widerstandswert für  $R_2$ .

Abbildung 5.8 zeigt das Ergebnis des Fittings für  $R_2$ , äquivalent zu den Ergebnissen für  $C_1$ ,  $R_1$ ,  $\text{CPE}_1$  und  $\text{CPE}_2$ . Der Kontaktwiderstand liegt unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt oder Nachbehandlungsschritt unter  $100\ \Omega$ . Bei sinkender Feuchtigkeit kann ein Abfall bis unter  $50\ \Omega$  beobachtet werden. Zusammenfassend ist der Kontaktwiderstand gering und hat damit keinen bedeutenden Einfluss auf die Messung. Eine weiterführende Untersuchung war deshalb kein Bestandteil dieser Arbeit.

### 5.2.5 Beurteilung

Eine typische Schaltung, wie sie zur Modellierung von elektrochemischen Systemen genutzt wird, ist die sogenannte Randles-Schaltung [156]. Unter anderem beinhaltet sie, wie das hier vorgestellte Modell, eine Diffusionsimpedanz. Ein Fit mit einer Randles-Schaltung reicht jedoch nicht aus, um das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Verhalten zu beschreiben.

Eine ähnliche Ersatzschaltung, wie die in Abbildung 5.2 gezeigte, wird von Gonçalves et al. [155] für eine elektrochemische Zelle, basierend auf Kupfer/Nickel, vorgeschlagen: Auch hier wird eine Warburg-Impedanz genutzt und mit Diffusionsprozessen in der Zelle begründet. In der entsprechenden Schaltung wird jedoch an Stelle von  $\text{CPE}_2$  alternativ eine Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem Kondensator genutzt. Eine entsprechende Anpassung des in Abbildung 5.2 gezeigten Modells wäre auch in der vorliegenden Arbeit möglich. Mit  $\text{CPE}_2$  lässt sich das gemessene Verhalten jedoch besser fitten. Dies spricht dafür, dass hier noch weitere Effekte berücksichtigt werden müssten, die auf die Hydroxylgruppen zurück zu führen sind. Wie bereits in Kapitel 5.2.3 vorgeschlagen, wäre eine Parallelschaltung aus einem Kondensator, einem Widerstand und einem weiteren CPE denkbar.

Das hier vorgestellte Modell wurde mit dem Ziel gewählt, die dominierenden Effekte mit möglichst wenigen Bauteilen abzubilden. Je mehr Parameter in einem Modell vorhanden sind, desto schwieriger ist es, deren physikalische Begründung zu gewährleisten und desto stärker hängt das Fittingergebnis von der Wahl der Startparameter ab.

Der Zusammenhang zwischen dem Modell nach Abbildung 5.2 und der einfachen Ersatzschaltung ergibt sich durch die Grenzwertbetrachtung.  $\text{CPE}_1$  und  $\text{CPE}_2$  verlieren mit sinkender Feuchtigkeit an Bedeutung. Dasselbe gilt für die Kapazität und den Widerstand, welche dem Wasser in den Poren zugeordnet wurden. Für den Fall der minimalen Feuchtigkeit ergibt sich damit die einfache Ersatzschaltung mit einem Kontaktwiderstand in Reihe, wie in Kapitel 5.1 für die Messungen unter Schutzgas beschrieben.

## 5.3 Zusammenfassung

In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, dass die Impedanz der hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren unter Schutzgas mit dem einfachen Modell mit einem Kondensator und einem Parallelwiderstand hinreichend genau beschrieben werden kann. Anschließend wurde in Kapitel 5.2 derselbe Kondensator unter dem Einfluss von Feuchtigkeit modelliert. Das hierfür entworfene Modell (siehe Abbildung 5.2) besteht aus:

- ⇒ einem Kondensator und einem Parallelwiderstand ( $C_1, R_1$ ), der das  $\text{ZrO}_2$  und den Inhalt der Poren modelliert
- ⇒ einem CPE, das den Diffusionsprozess bedingt durch Feuchtigkeit beschreibt ( $\text{CPE}_1$ )
- ⇒ einem weiteren CPE, welches die Effekte durch die vorhandenen Oberflächenhydroxylgruppen abbildet ( $\text{CPE}_2$ )
- ⇒ einem Kontaktwiderstand ( $R_2$ )

Die Validität dieses Modells wurde anhand der Messreihe unter dem Einfluss von trockener Luft aus Kapitel 4.3.2 überprüft. Hierzu wurde die Veränderung der einzelnen Komponenten der Ersatzschaltung bei sinkender Feuchtigkeit beobachtet. Ergänzt wurde die Messreihe um eine Messung mit einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  in trockener Luft, sowie in Argon. Es konnte gezeigt werden, dass die Ersatzschaltung für das Fitting bei unterschiedlichen Feuchtigkeitszuständen geeignet und die Änderung der einzelnen Komponenten plausibel ist. Durch eine Grenzwertbetrachtung konnte verdeutlicht werden, dass bei minimaler Feuchtigkeit die beiden CPE ihren Einfluss auf die Impedanz verlieren. Die vorgestellte Ersatzschaltung modelliert die dominierenden Einflussfaktoren auf die Impedanz unter Umgebungsbedingungen ausreichend genau. Sie kann damit für die Schaltungssimulation verwendet werden, wenn die hier vorgestellten Kondensatoren unter Berücksichtigung ihrer Feuchtigkeitssensitivität eingesetzt werden sollen. Zusätzlich könnte auf Basis dieser Schaltung eine Ersatzschaltung für Transistoren entwickelt werden, die das hier vorgestellte Dielektrikum als Gate-Isolator nutzen. Auch hier müssen Einflüsse durch die Feuchtigkeit berücksichtigt werden.



## 6. Kapitel

# Transistoren mit $\text{ZrO}_2$ als Gate-Dielektrikum

### Inhalt

6.1	Transistorcharakterisierung unter Umgebungsbedingungen . . .	<b>91</b>
6.1.1	Statische Transistorcharakterisierung . . . . .	92
6.1.2	Dynamische Transistorcharakterisierung . . . . .	95
6.1.3	Bewertung des Transistorverhaltens unter Umgebungsbedingungen . . . . .	96
6.2	Transistorcharakterisierung unter dem Einfluss von trockener Luft . . . . .	<b>97</b>
6.2.1	Statische Transistorcharakterisierung . . . . .	97
6.2.2	Bewertung des Transistorverhaltens unter trockener Luft	102
6.3	Zusammenfassung . . . . .	<b>102</b>

Im folgenden Kapitel wird ein Transistor vorgestellt, bei dem sowohl der Halbleiter als auch das Dielektrikum aus Lösung hergestellt wurde. Dieser dient der Überprüfung der Anwendbarkeit des untersuchten  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum.

## 6.1 Transistorcharakterisierung unter Umgebungsbedingungen

Transistoren wurden nach dem in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Verfahren mit zwei Schichten des Halbleiters IZO und drei Schichten 10 wt%-igem  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum hergestellt. Die Schichtdicke des Dielektrikum beträgt damit laut Tabelle 4.1 ca. 90 nm. Die Messungen wurden unter Umgebungsatmosphäre (Tabelle 2.1, Bedingung b)) durchgeführt, da die Impedanz von  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren durch eine Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit eine Änderung erfährt. In Kapitel 4.3.1 wurde gezeigt, dass ein relativ konstantes Verhalten in Argon durch eine thermische Nachbehandlung (Tabelle 2.1, Bedingung a)) schnell erreicht werden konnte. Die halbleitenden Eigenschaften von IZO werden jedoch durch Ausheizen in Argon

negativ beeinflusst: Es kann eine steigende Leitfähigkeit beobachtet werden, der Halbleiter wird zum Leiter [117]. Deshalb muss ein entsprechender Prozessschritt bei der Kombination beider Materialien vermieden werden.

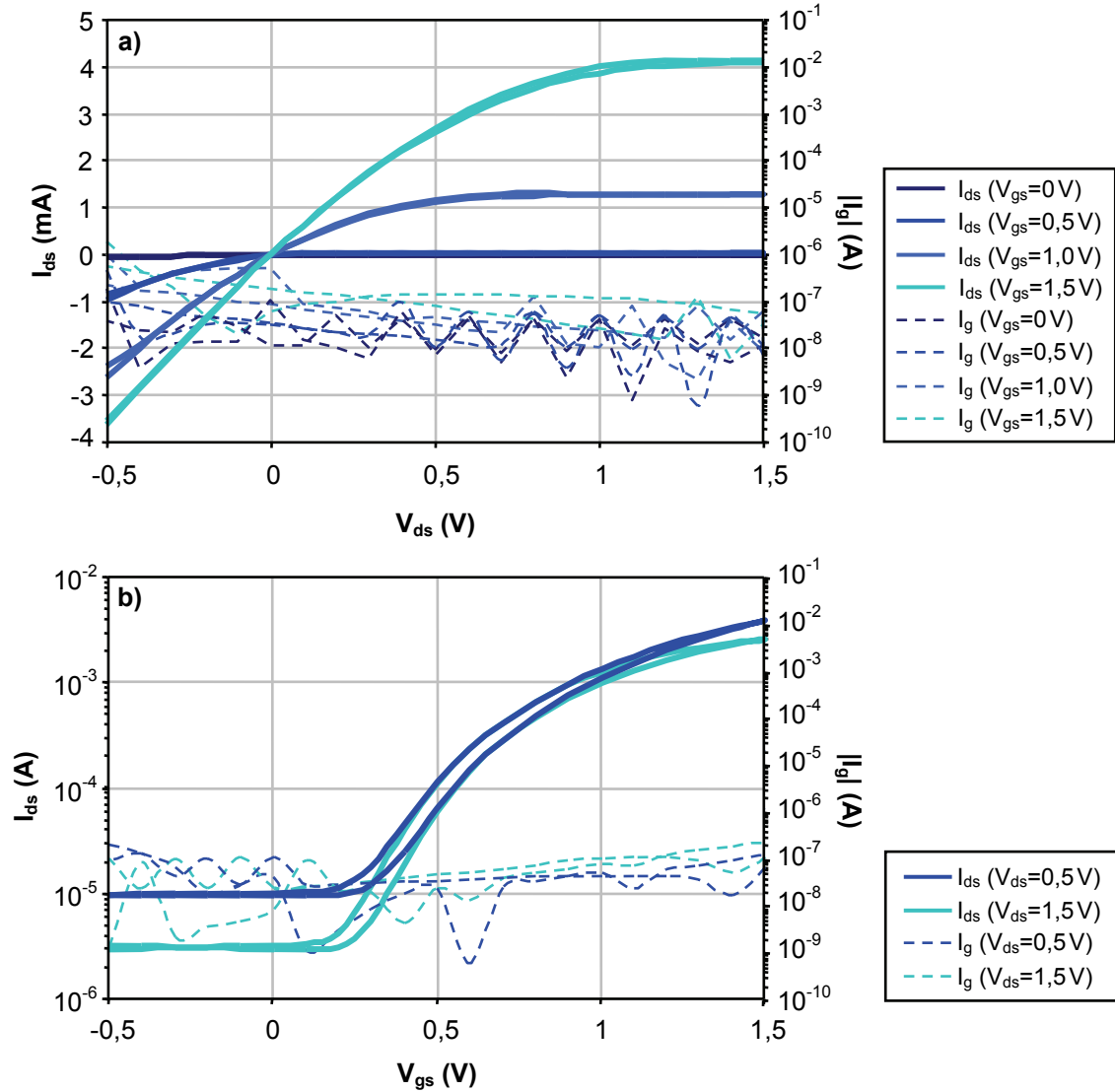


Abbildung 6.1: a) Ausgangskennlinie und b) Transferkennlinie eines Transistors mit nasschemisch hergestelltem IZO und  $\text{ZrO}_2$  als Halbleiter und Dielektrikum. Die Kanallänge beträgt  $50 \mu\text{m}$  zu einer Kanalweite von  $2 \text{ mm}$ . Das Dielektrikum ist ca.  $90 \text{ nm}$  dick.

### 6.1.1 Statische Transistorcharakterisierung

Bei I-V-Messungen an einem Kondensator mit  $90 \text{ nm}$   $\text{ZrO}_2$  als Dielektrikum konnte, wie in Kapitel 4.5.2 beschrieben, unter Umgebungsatmosphäre eine sichtbare Bauteilbeschädigung bereits im Bereich von  $2 \text{ V}$  bis  $3 \text{ V}$  beobachtet werden. Die

hierfür untersuchten Kondensatoren hatten eine Fläche von  $1\text{ mm}^2$ , was der Fläche der verwendeten Gate-Elektrode im Transistor entspricht. Deshalb wurde als maximale Gate- und Drain-Source-Spannung  $1,5\text{ V}$  gewählt.

In Abbildung 6.1 ist die Ausgangs- und Transferkennlinie eines Transistors mit einer Kanallänge von  $50\text{ }\mu\text{m}$  und einer Kanallänge von  $2\text{ mm}$ , gemessen unter Umgebungsbedingungen bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 25 %, dargestellt. Das Bauteil zeigt im gewählten Spannungsbereich Transistorverhalten. Die Ausgangskennlinie steigt zuerst linear an und sättigt dann bei zunehmender Drain-Source-Spannung. Wie nach Gleichung 2.3 erwartet, kann im Sättigungsbereich außerdem eine quadratische Abhängigkeit des Drain-Source-Stroms von der Gate-Source-Spannung beobachtet werden.

Eine Extraktion der Ladungsträgermobilität aus der Transferkennlinie ist hier mit dem im Kapitel 2.4.2 genannten Modell nicht zulässig, da für die Berechnung von einer nicht komplexen relativen Permittivität  $\epsilon_r$  ausgegangen wird. In Kapitel 4 wurde bereits gezeigt, dass dies bei dem untersuchten  $\text{ZrO}_2$  unter Umgebungsbedingungen nicht der Fall ist.

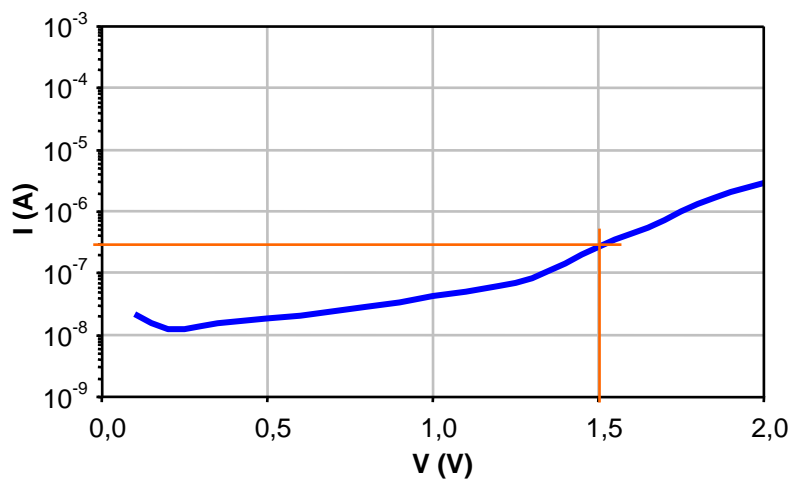


Abbildung 6.2: I-V-Messung an einem Kondensator unter Umgebungsbedingungen mit einer Fläche von  $1\text{ mm}^2$ . Der Strom bleibt bis  $1,5\text{ V}$  unter  $0,3\text{ }\mu\text{A}$ .

Für die Schwellspannung ergibt sich etwa  $0,4\text{ V}$ . Sie liegt näher an  $0\text{ V}$  als die meisten in Kapitel 3.2 aufgeführten Werte aus Arbeiten mit der gleichen Kombination aus Dielektrikum und Halbleiter [99, 32]. Die Hysterese in der Transferkennlinie ist etwa  $0,1\text{ V}$  breit. Auch dieser Wert liegt unter den meisten im Literaturüberblick aufgeführten Ergebnissen.

Im Bereich zwischen  $0\text{ V}$  und  $1,5\text{ V}$  fließt in der Ausgangs- und Transferkurve ein Leckstrom  $I_g$  von unter  $0,1\text{ }\mu\text{A}$ . Dieser ist in der gleichen Größenordnung wie der Strom, der in der I-V-Messung am Kondensator im gleichen Spannungsbereich gemessen wurde (Abbildung 6.2). Außerdem ist er geringer als  $0,1\text{ }\%$  des Drain-Source-Stroms, wie nach dem IEEE Standard 1620-2008 [53] gefordert (siehe

Kapitel 3.1).

Das Verhältnis von On- zu Off-Strom in der Transferkennlinie liegt bei etwa  $5 \times 10^2$  und ist damit niedrig im Vergleich zu den in Kapitel 3.2 gezeigten On/Off-Verhältnissen. Grund hierfür ist der hohe Off-Strom von ca.  $10 \mu\text{A}$ , wie deutlich in der Transferkennlinie unterhalb von  $0 \text{ V } V_{gs}$  zu erkennen (siehe Abbildung 6.1).

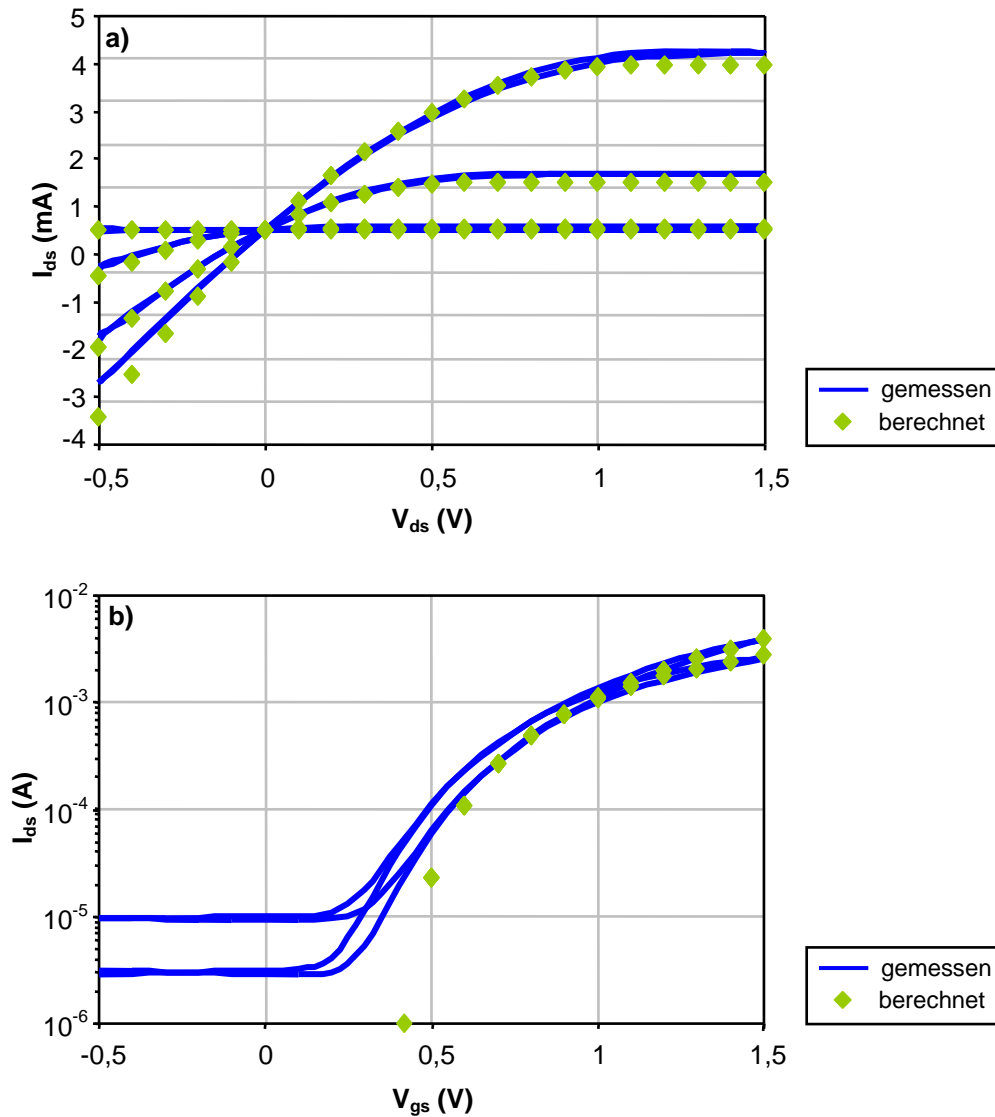


Abbildung 6.3: a) Ausgangskennlinie und b) Transferkennlinie eines Transistors mit nasschemisch hergestelltem IZO und  $\text{ZrO}_2$  als Halbleiter und Dielektrikum, gemessen unter Umgebungsbedingungen. Aufgetragen wurden zum Vergleich dazu Kennlinien, die mit dem quadratischen Transistormodell bestimmt wurden, dass in Kapitel 2.2 vorgestellt wurde und auf einer nicht komplexen relativen Permittivität basiert.



Vergleicht man die gemessenen Kennlinien mit dem Kennlinienverlauf nach Formel 2.3 (siehe Abbildung 6.3), so ist lediglich in der Transferkennlinie im Off-Bereich eine große Abweichung vom berechneten Verhalten zu beobachten. Die Anpassung des Drain-Source-Stroms an die gemessene Kennlinie erfolgte über den Parameter  $K_n$  (siehe Formel 2.3 und 2.4). Die Extraktion von  $K_n$  stellt eine Vorstufe zur Berechnung der Ladungsträgermobilität dar, aus ihm wird diese unter der Annahme einer nicht komplexen relativen Permittivität bestimmt.

Park et al. [120] erläutern in ihrer Untersuchung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dass auf Hydroxylgruppen adsorbierte Wassermoleküle an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter zu einer größeren Anzahl freier Ladungsträger führen, was die Performanz des Transistors steigert. Aus den Untersuchungen in Kapitel 4.4 ist bekannt, dass, aufgrund der geringen Dichte der  $\text{ZrO}_2$ -Schichten, Feuchtigkeit eindringen kann und somit auch in den hier untersuchten Transistoren an die Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter gelangen kann. Dem entsprechend zeigen die Kennlinien in Abbildung 6.1, dass sich mit dem  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum, trotz der in Kapitel 4 beschriebenen Problematik mit Feuchtigkeit, funktionale Transistoren prinzipiell herstellen lassen.

Was hier nicht berücksichtigt wurde, ist der zulässige Betriebsbereich für Transistoren, der in Kapitel 3.2 durch Gleichung 3.1 definiert ist. Da an den unter Umgebungsbedingungen gemessenen Kondensatoren der Durchbruch anhand der Messung nicht bestimmt werden konnte, ist eine Angabe des zulässigen Betriebsbereiches nicht zuverlässig möglich.

### 6.1.2 Dynamische Transistorcharakterisierung

Neben der statischen Transistorcharakterisierung wurde zusätzlich das dynamische Einschaltverhalten des in Kapitel 6.1.1 vorgestellten Transistors mit einem Transistor mit 90 nm  $\text{SiO}_2$  als Dielektrikum verglichen. Aus den gemessenen Kennlinien des  $\text{SiO}_2$ -Transistors mit einer Kanallänge von 20  $\mu\text{m}$  und einer Kanalweite von 1 mm wurde eine Schwellspannung von 2,5 V, eine Ladungsträgermobilität von  $4,4 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und ein On/Off-Verhältnis von  $7 \times 10^5$  extrahiert. Abbildung 6.4 zeigt das Einschaltverhalten von beiden Transistoren im Vergleich.

Der Drain-Source-Strom wurde hierbei prozentual aufgetragen und liegt absolut für beide Transistoren in derselben Größenordnung mit maximal ca. 8 mA für den Transistor mit  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum und ca. 5 mA für den Transistor mit  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum. Bei dem Transistor mit  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum steigt der Drain-Source-Strom deutlich langsamer an, als bei dem Transistor mit  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum. Mit der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Auswertung ergibt sich eine Anstiegszeit von 14 ms für den Transistor mit  $\text{ZrO}_2$  und 0,7 ms für den Transistor mit  $\text{SiO}_2$ .

Dielektrika mit einer hohen relativen Permittivität haben oft eine große dielektrische Relaxation, was sich negativ auf die Transistorperformanz auswirken kann [157]. In den Untersuchungen in Kapitel 4 wurde gezeigt, dass Wasser einen starken Einfluss auf das frequenzabhängige dielektrische Verhalten der hier hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren hat. Die relative Permittivität von Wasser selbst liegt bei

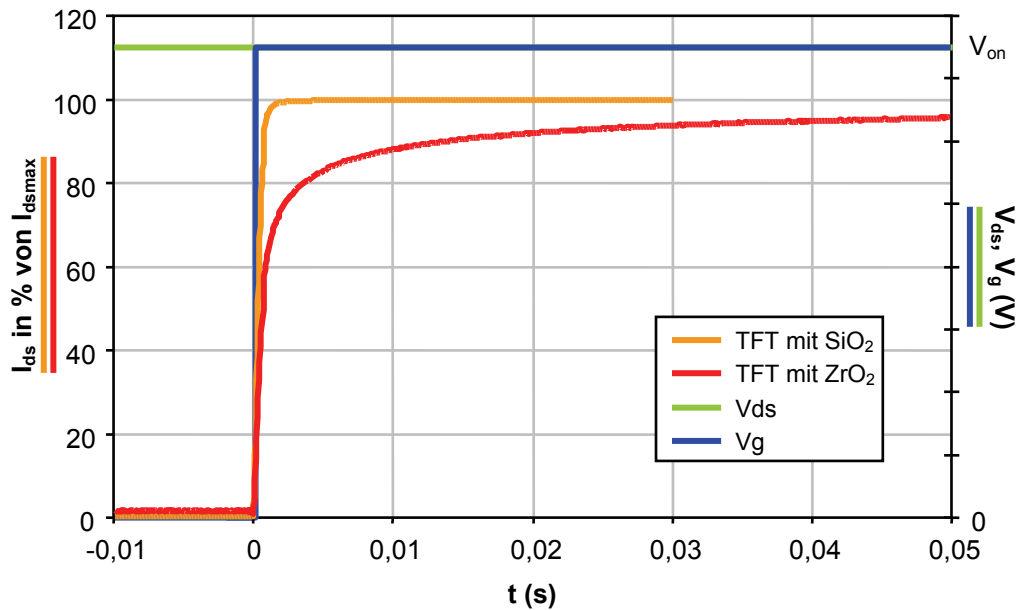


Abbildung 6.4: Darstellung des normierten Drain-Source-Stroms beim Einschalten. Bei einem der Transistoren wurde  $\text{ZrO}_2$  als Dielektrikum verwendet und ein  $V_{on}$  von 1,5 V, bei dem anderen  $\text{SiO}_2$  und ein  $V_{on}$  von 15 V.

Raumtemperatur bei rund 80 [150]. Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die dielektrischen Eigenschaften eines Materials hängt zusätzlich davon ab in welcher Form es im Material vorliegt und welchen Einfluss die Wasser-Dipole auf die elektrische Polarisierbarkeit haben [158]. Wasser ist eine Flüssigkeit die besonders sensitiv auf ein elektrisches Feld reagiert [159]. Das dynamische Verhalten von Wasser ist an sich sehr komplex und wird zusätzlich durch die Interaktion mit Porenwänden beeinflusst [160, 161].

Der verhältnismäßig langsame Anstieg des Drain-Source-Stroms im Transistor ist somit vermutlich auf die Wassermoleküle und Hydroxylgruppen im  $\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum zurückzuführen. Weitergehende Untersuchungen wären erforderlich, um die wirksamen komplexen Effekte genauer zu identifizieren. Kergoat et al. [162] zeigen in einer Publikation einen Transistor mit organischem Halbleiter und Wasser als Dielektrikum. Die Anstiegszeit dieses Transistors lag bei etwa 50 ms, was den Einfluss von Wasser auf das dynamische Transistorverhalten zeigt.

### 6.1.3 Bewertung des Transistorverhaltens unter Umgebungsbedingungen

Für den Einsatz des in dieser Arbeit vorgestellten  $\text{ZrO}_2$  aus der hier verwendeten Präkursorlösung, müssen mehrere kritische Aspekte beachtet werden. Das statische Verhalten eines solchen Transistors zeigt ein nahezu ideales Verhalten. Problematisch ist hier nur der hohe Off-Strom, der zu einem niedrigen On/Off-Verhältnis

führt. Außerdem ist der Betriebsspannungsbereich stark eingeschränkt durch den starken Anstieg des Leckstroms, der unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 6.2). Aufgrund der Feuchtigkeitssensitivität des Dielektrikums müsste außerdem mit großen Performanzschwankungen gerechnet werden, falls keine wirksamen Maßnahmen ergriffen werden, um den Zustand des Dielektrikums zu konservieren.

In Kapitel 6.1.2 wurde gezeigt, dass der Drain-Source-Strom beim Einschalten des Transistors mit  $\text{ZrO}_2$  als Dielektrikum unter Feuchtigkeitseinfluss relativ langsam ansteigt. Eine typische Anstiegszeit für den Drain-Source-Strom von Transistoren in einem handelsüblichen hochauflösenden Fernseher (HDTV) liegt grob abgeschätzt bei unter  $40\text{ }\mu\text{s}$ , wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Um bei handelsüblichen E-Readern mit einer Bildschirmdiagonale von 6 Zoll und einer SVGA (Super Video Graphics Array) Auflösung von  $800\times 600$  Pixeln [163] innerhalb von 1 s ein neues Bild zu laden, dürfte die Anstiegszeit maximal  $1,7\text{ ms}$  betragen.

Die langsame Anstiegszeit des Drain-Source-Stromes ist hier in jedem Fall der limitierende Aspekt für mögliche Applikationen. Nach dieser Abschätzung ist der vorgestellte Transistor für eine HDTV-Anwendung mit seiner Anstiegszeit von  $14\text{ ms}$  ungeeignet. Die Anstiegszeit ist um mehrere Größenordnungen zu hoch. Durch einfache Maßnahmen wie beispielsweise Layoutoptimierung kann dies nicht ausgeglichen werden. Auch für den Einsatz im E-Reader ist die Anstiegszeit zu groß, jedoch um weniger als den Faktor 10, sodass Optimierungsmaßnahmen eine Anwendung möglich machen könnten.

## 6.2 Transistorcharakterisierung unter dem Einfluss von trockener Luft

Feuchtigkeit hat einen erheblichen Einfluss auf das Dielektrikum. In Kapitel 4 wurde durch Reduktion der relativen Luftfeuchtigkeit das Impedanzverhalten des Kondensators verbessert. Im Folgenden sollen diese Erkenntnisse auf den Transistor übertragen werden. Hierfür wird der Transistor unter dem Einfluss von trockener Luft (Tabelle 2.1, Bedingung d)) untersucht. Die relative Restluftfeuchtigkeit beträgt während der Messungen unter 3 %. Zusätzlich wird eine thermische Nachbehandlung von 10 min bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  verwendet.

### 6.2.1 Statische Transistorcharakterisierung

Abbildung 6.5 zeigt die Auswirkung von trockener Luft auf die Charakteristik des in Kapitel 6.1 bereits vorgestellten Transistors mit  $\text{ZrO}_2$  als Dielektrikum und IZO als Halbleiter. Die Messung wurde in einer Flowbox durchgeführt. Nach der ersten Messung wurde die Luftfeuchtigkeit durch Spülen mit trockener Luft von ca. 25 % auf weniger als 3 % reduziert. Die zweite Messung wurde nach ca. 50 min Spülen mit trockener Luft gestartet. Diese Zeitspanne wurde gewählt, da hier beim

entsprechenden Versuchsablauf am Kondensator eine beginnende Sättigung des Verhaltens beobachtet werden konnte (siehe Kapitel 4.3.2).

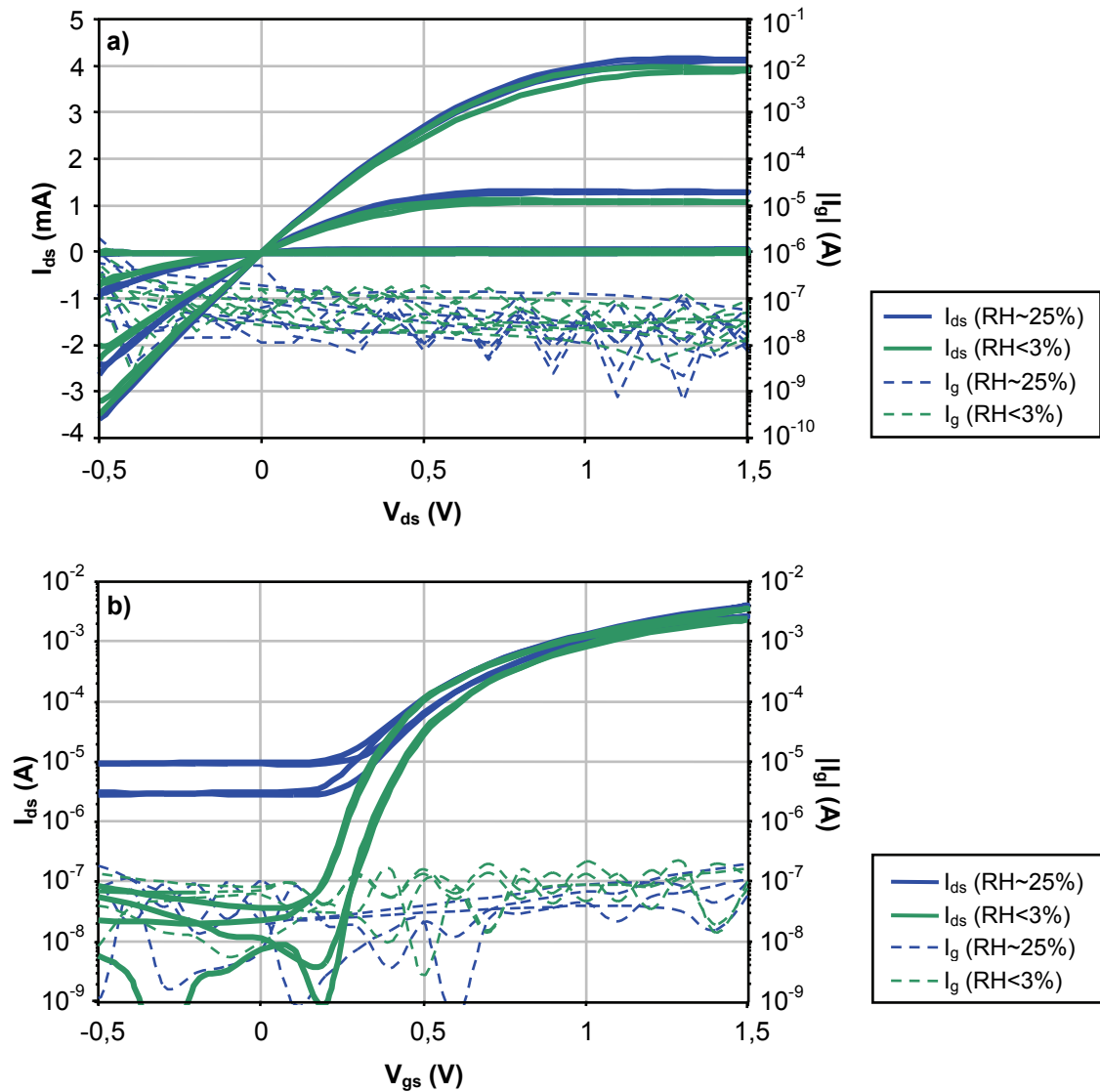


Abbildung 6.5: a) Ausgangskennlinie und b) Transferkennlinie eines Transistors, der zuerst bei ca. 25% relativer Luftfeuchtigkeit gemessen wurde und anschließend bei einer reduzierten Luftfeuchtigkeit von unter 3%.

In der Ausgangskennlinie begrenzt sich der Einfluss auf eine geringfügig vergrößerte Hysterese. Ein deutlicher Unterschied ist in der Transferkurve erkennbar: Der Off-Strom wird durch die trockene Luft deutlich reduziert. Hierdurch steigt das On/Off-Verhältnis um ca. zwei Größenordnungen auf etwa  $4 \times 10^4$ . Der Off-Strom liegt nun in derselben Größenordnung wie der Gate-Leckstrom  $I_g$ . Dies deutet darauf hin, dass der erhöhte Off-Strom unter Umgebungsluft (siehe Kapitel 6.1.1) durch die Luftfeuchtigkeit verursacht wird, welche zu Kriechströmen

führt [164]. Kriechströme an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum führen immer zu einem erhöhten Off-Strom [165]. Dass Feuchtigkeit vollständig die  $\text{ZrO}_2$ -Schicht durchdringen kann - und somit auch die Grenzfläche zum Halbleiter erreichen kann - wurde in Kapitel 4.4.3 gezeigt.

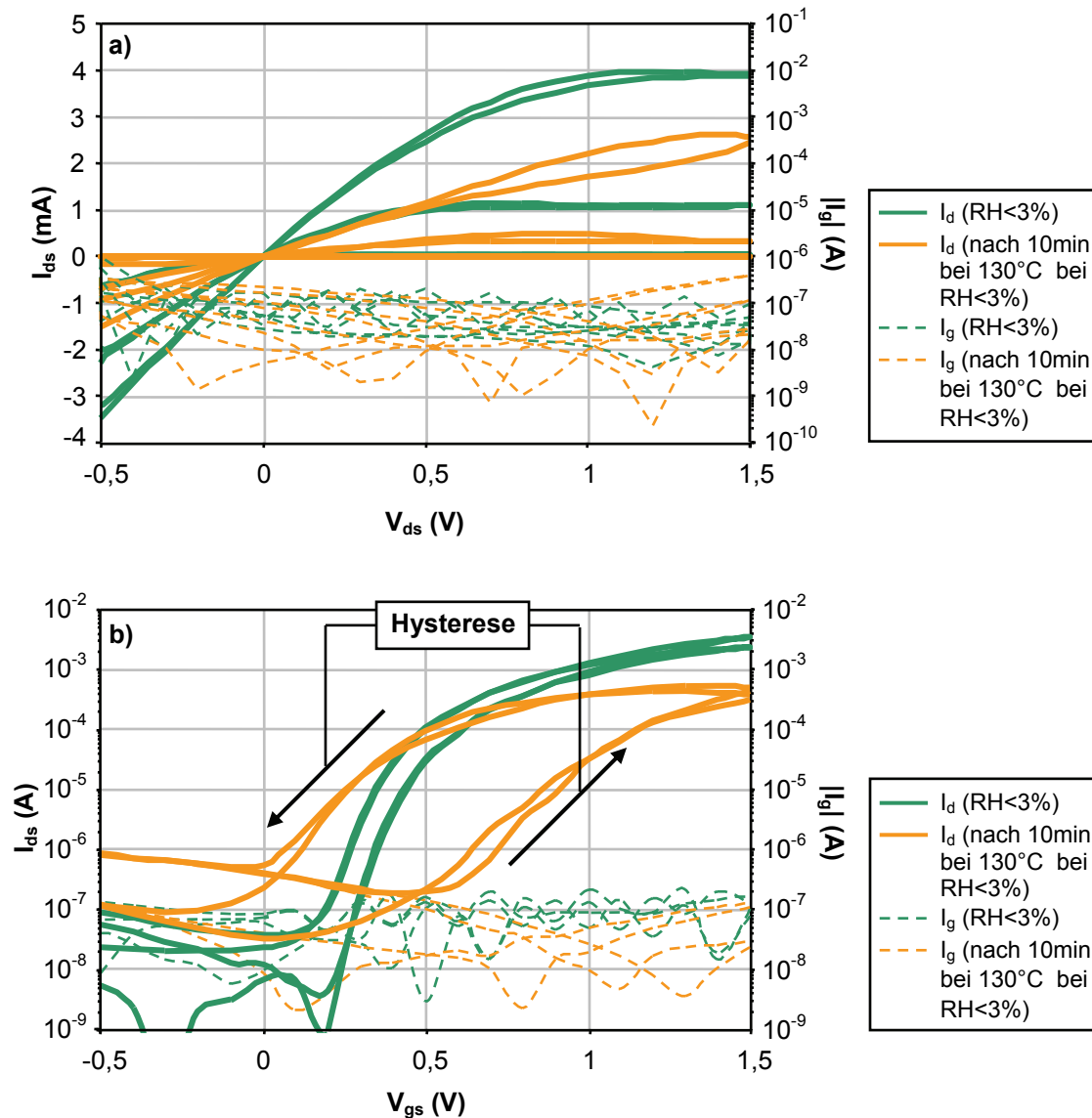


Abbildung 6.6: a) Ausgangskennlinie und b) Transferkennlinie eines Transistors bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter 3% vor und nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei 130 °C.

Eine thermische Nachbehandlung bei geringer relativer Luftfeuchtigkeit unter Argon zeigte einen positiven Effekt auf den Kondensator (siehe Kapitel 4.3.1). Dieses Vorgehen ist aber, wie in Kapitel 6.1 erwähnt, für den Transistor ungeeignet, da das IZO durch thermische Nachbehandlung in Argon leitend wird. Ausheizen unter Luft hat dies jedoch nicht zur Folge. Um den positiven Effekt, den die thermische

Nachbehandlung bei reduzierter relativer Luftfeuchtigkeit auf Kondensatoren hat, trotzdem auf Transistoren zu übertragen, wurde dieses Bauteil unter dem Einfluss von trockener Luft ausgeheizt.

In Abbildung 6.6 ist die Messung unter trockener Luft nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  dargestellt. Der Vergleich mit der Messung an trockener Luft ohne Nachbehandlung verdeutlicht die Wirkung der Temperaturbehandlung: der Source-Drain-Strom wurde reduziert, die Hysterese erhöht sich auf ca. 0,5 V.

Durch die thermische Nachbehandlung sinkt, wie in Kapitel 4 diskutiert, die Menge an Wassermolekülen und Hydroxylgruppen im Dielektrikum. Da Wasser eine sehr hohe relative Permittivität von rund 80 aufweist, muss die Gesamtkapazität der  $\text{ZrO}_2$ -Schicht um so höher sein, je mehr Wasser darin enthalten ist [158]. Eine niedrigere Kapazität bei ansonsten unveränderten Parametern führt nach Gleichung 2.3 und 2.4 zu einem niedrigeren Drain-Source-Strom.

Die Änderung der Impedanz durch die thermische Nachbehandlung in trockener Luft wurde an einem Referenzkondensator überprüft. Statt der in Kapitel 4 verwendeten Elektrodenfläche von  $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$  wurde hier ein Kondensator mit einer Fläche von  $1\text{ mm}^2$  untersucht. Dies entspricht der Fläche der Gate-Elektrode des Transistors. Diese Messung wurde zuvor am Kondensator in Kapitel 4 nicht durchgeführt, da dort die thermische Nachbehandlung unter Argon mit einer geringeren Restfeuchtigkeit genutzt werden konnte.

Abbildung 6.7 zeigt dessen Impedanz bei ca. 25 % Luftfeuchtigkeit, bei einer Luftfeuchtigkeit unter 3 % und nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  bei einer Luftfeuchtigkeit unter 3 % im Vergleich. Durch die thermische Nachbehandlung in trockener Luft kann bei der Impedanz des Kondensators eine weitere Verbesserung erreicht werden. Jedoch nicht in dem selben Ausmaß wie unter Argon, da die relative Restluftfeuchtigkeit in der Flowbox mit trockener Luft über der in der Glovebox mit Argon liegt. In der Impedanzmessung in Abbildung 6.7 kann die sinkende Kapazität im niederfrequenten Bereich am steigenden Betrag der Impedanz beobachtet werden. Ein Einfluss der Restluftfeuchtigkeit ist auch nach der thermischen Nachbehandlung noch zu erkennen.

Durch die thermische Nachbehandlung des TFTs von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  entsteht eine große Hysterese in der Transferkennlinie (siehe Abbildung 6.6 b)). Eine geringfügige Hysterese konnte bereits vor der thermischen Nachbehandlung durch den sinkenden Feuchtigkeitsgehalt beobachtet werden (siehe Abbildung 6.5). Da die Hysterese gegen den Uhrzeigersinn verläuft, lässt sie auf mobile Ionen im Dielektrikum schließen [8]. Mobile Ionen im Dielektrikum, die sich durch eine ansteigende Gate-Source-Spannung an der Grenzfläche sammeln, führen dazu, dass das Feld bei sinkender Gate-Source-Spannung zunächst größer ist. Daher fließt beim Rücksweep bei gleicher Gate-Spannung mehr Strom als beim Hinsweep. Unklar ist hierbei die Auswirkung der Kombination der beiden Materialien Halbleiter und Dielektrikum, sie müsste gezielt untersucht werden.

Abbildung 6.8 zeigt eine I-V-Messung am beschriebenen Referenzkondensator bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 25 % im Vergleich mit einer Messung

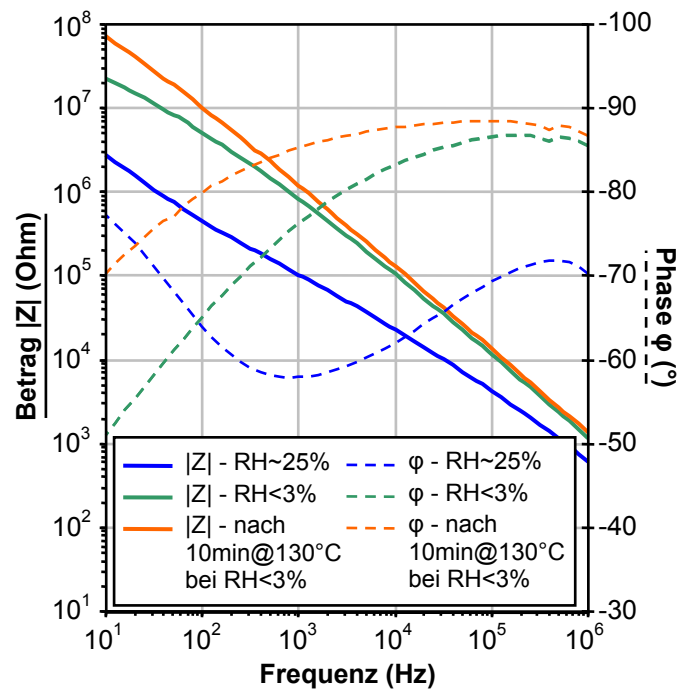


Abbildung 6.7: Referenzmessung an einem Kondensator mit einer Fläche von  $1 \text{ mm}^2$  unter Umgebungsbedingungen mit ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit, nach 50 min bei einer Luftfeuchtigkeit unter 3 % und nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$  bei einer Luftfeuchtigkeit von unter 3 %.

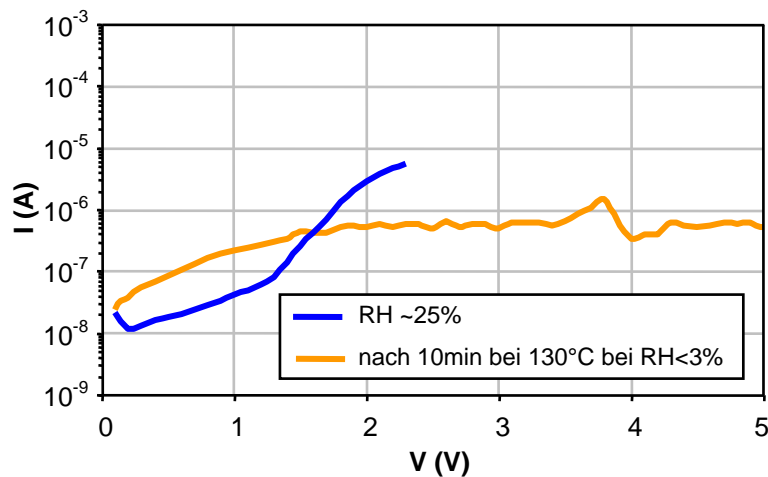


Abbildung 6.8: I-V-Messung an einem Kondensator mit einer Fläche von  $1 \text{ mm}^2$  bei ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 3 % nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei  $130^\circ\text{C}$ .

nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei 130 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 3 %. Die Messung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 25 % endet bei etwa 2,3 V. Ab dieser Spannung konnten optisch Schäden am Bauteil beobachtet werden (siehe Kapitel 4.5.2), die Messwerte danach sind nicht mehr valide. Der Leckstrom durch das Dielektrikum ist nach der thermischen Nachbehandlung bis ca. 1,5 V etwas erhöht, was in Zusammenhang mit den mobilen Ionen stehen könnte. Die Nachbehandlung wirkt sich erst auf den Stromfluss oberhalb von 1,5 V positiv aus. Hier bleibt der Strom bis 5 V unter 1  $\mu\text{A}$  während der Strom beim Kondensator bei ca. 25 % relativer Luftfeuchtigkeit oberhalb von 1,5 V stark ansteigt. Damit steigt der Spannungsbereich, in dem der Transistor betrieben werden könnte.

### 6.2.2 Bewertung des Transistorverhaltens unter trockener Luft

Eine Reduktion der Luftfeuchtigkeit unter 3 % hat keinen erheblichen Einfluss auf die Transistorcharakteristik, mit Ausnahme einer Verminderung des Off-Stroms. Durch die thermische Nachbehandlung unter trockener Luft wird der Einfluss der Feuchtigkeit reduziert, allerdings bildet sich eine große Hysterese aus. Hiermit wird das Bauteil ungeeignet für den Einsatz in Digitalschaltungen. Spekuliert werden kann über einen möglichen Einsatz als Speicherbauteil, sofern sich dieser Zustand stabilisieren ließe [166].

Die hier durchgeführte Machbarkeitsstudie zeigt, dass die thermische Nachbehandlung unter Argon oder unter trockener Luft zwar am Kondensator zu einem geringeren Einfluss der parasitären Effekte durch Feuchtigkeit führt. Eine entsprechender Nachbehandlung wirkt sich bei einem Transistor aber auch auf den Halbleiter und die Grenzschicht zwischen Halbleiter und Dielektrikum, aus, was zu zusätzlichen negativen Effekten führen kann, die untersucht werden müssen.

Transistoren sind komplexe Bauteile. Die bei den Messungen beobachteten Veränderungen lassen sich nicht eindeutig dem Dielektrikum bzw. Halbleiter zuordnen. Um über die mögliche Einsetzbarkeit eines Transistors mit dem hier vorgestellten  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum abschließend zu urteilen, sind neben den Untersuchungen am Dielektrikum noch weitere notwendig. Beispielsweise ist der Einfluss von Feuchtigkeit auf den Halbleiter, sowie die Kompatibilität von Halbleiter und Dielektrikum nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden. Ebenso ist der Einfluss der Herstellungsprozesse beider Materialien auf das jeweils andere Material ungeklärt. Zuletzt hängt ein möglicher Einsatz aber immer von der gewählten Applikation ab.

## 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die statische und dynamische Charakterisierung eines Transistors vorgestellt, bei dem als Dielektrikum das in dieser Arbeit behandel-



te  $\text{ZrO}_2$  verwendet wurde. Anhand von Transfer- und Ausgangskennlinien konnte gezeigt werden, dass das Bauteil unter Einfluss von Feuchtigkeit und bis zu einer Spannung von 1,5 V ein relativ ideales Verhalten zeigt. Die Feuchtigkeit innerhalb der dielektrischen Schicht wirkt sich hier durch eine Steigerung der relativen Permittivität positiv aus. Nicht ideal ist ein hoher Off-Strom, der ein niedriges On-/Off-Verhältnis von  $5 \times 10^2$  zur Folge hat. Zurückführen lässt sich dies auf Kriechströme durch Feuchtigkeit.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass das Einschaltverhalten eines Transistors unter Umgebungsbedingungen mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 25 % relativ langsam ist. Die verhältnismäßig große Anstiegszeit für den Drain-Source-Strom beim Einschalten steht vermutlich in Zusammenhang mit dem Dipolverhalten des Wassers und schränkt die Anwendungsmöglichkeiten eines solchen Transistors ein. Mögliche Instabilitäten durch eine Veränderung der Feuchtigkeitskonzentration wurden hier nicht untersucht und müssten gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Zuletzt wurde gezeigt, dass der Einfluss von trockener Luft nur zu einer Reduktion des Off-Stroms führt und keinen weiteren wesentlichen Effekt in der Transistorcharakteristik hervorruft. Mit einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bei 130 °C unter trockener Luft konnte am Kondensator eine Verbesserung erzielt werden, beim Transistor führt dies jedoch zu einer großen Hysterese. Eine klare Abgrenzung zwischen Effekten vom Dielektrikum und Halbleiter ist anhand dieser Versuchsreihe nicht möglich und sollte in weiterführenden Untersuchungen analysiert werden.



# 7. Kapitel

## Zusammenfassung und Ausblick

### Inhalt

7.1	Zusammenfassung . . . . .	105
7.2	Ausblick . . . . .	107

### 7.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung des lösungsprozessierten high-k Dielektrikums  $\text{ZrO}_2$  für den Einsatz in gedruckten Schaltungen. Der Fokus lag hierbei auf der Untersuchung der atmosphärischen Umgebungseinflüsse. Zuerst wurde anhand eines Literaturüberblicks gezeigt, dass die Datenlage bezüglich dieses Dielektrikums im Bereich der gedruckten Elektronik nur bedingt vergleichbar und unzureichend dokumentiert ist. Einflüsse durch die Atmosphäre werden bislang stark vernachlässigt. Aus dem Literaturüberblick wurde eine Messempfehlung abgeleitet, die aufzeigt, welche Angaben, Ergebnisse und Messungen erfasst werden sollten, um eine objektive Vergleichbarkeit für anorganische gedruckte Dielektrika zu ermöglichen.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Prozess wurden Kondensatoren hergestellt, die unter Schutzgas ein Impedanzverhalten aufweisen, dass von dem eines idealen Kondensators nicht stark abweicht. Ausgenommen hiervon sind Messungen unter Umgebungsatmosphäre. Es wurde gezeigt, dass Feuchtigkeit einen großen Einfluss auf die Impedanz von den hergestellten Kondensatoren mit  $\text{ZrO}_2$ -Schichten hat. Bei andere Komponenten der Umgebungsatmosphäre wie Stickstoff und Sauerstoff ist dies nicht der Fall. Die Beeinflussung der Impedanz durch Feuchtigkeit ist bei dem vorliegenden Material relativ stark ausgeprägt. Als Ursache hierfür wurde die geringe Dichte der hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten identifiziert, die auf eine nicht näher definierte Porosität schließen lässt. Es wurde demonstriert, dass Feuchtigkeit hier auch dicke  $\text{ZrO}_2$ -Schichten problemlos durchdringt und das Bauteil beeinflusst. Mit den durchgeführten Untersuchungen wurde gezeigt, dass der Einsatz von Metalloxiden als Dielektrika in gedruckten Schaltungen Herausforderungen mit sich bringt, da diese meist hygroskopisch sind.

Keinen Einfluss auf das elektrische Verhalten hat die Variation der Präkursorkonzentration und der Anzahl der Schichten, die genutzt werden kann, um eine bestimmte Schichtdicke einzustellen. Die unterschiedlichen Kalzinationszeiten der Einzelschichten in einem Schichtstapel hat beim eingesetzten Prozess keine Auswirkungen auf das Bauteil gezeigt. Dementsprechend haben diese beiden Parameter auch keinen erheblichen Einfluss auf die innere Schichtstruktur der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten. Die Dichte ist unabhängig von der Präkursorkonzentration ebenso wie die Impedanz. Unabhängig von der Präkursorkonzentration und der Anzahl der Schichten wurde nach der thermischen Nachbehandlung unter Schutzgas eine durchschnittliche relative Permittivität von 16 aus der Impedanz bei 10 kHz berechnet.

Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurde das Leckstromverhalten der hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Kondensatoren untersucht. Unter Schutzgas beträgt die Durchbruchfeldstärke bei den meisten Bauteilen mehr als  $3,9 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ , das Verhalten ist jedoch von starken Schwankungen beeinträchtigt, die auch im Einzelfall zu einer deutlich niedrigeren Durchbruchfeldstärke führen können. Die Leckstromdichte bei  $1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  betrug im Mittel ca.  $2,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  und fällt damit hoch aus. Zusammengefasst ist eine Verbesserung des Leckstromverhaltens der  $\text{ZrO}_2$ -Schichten erforderlich. Als dominante Leitmechanismen konnten für niedrige Feldstärken die Schottky-Emission und für höhere Feldstärken die Poole-Frenkel-Emission ermittelt werden. Ebenso wie die Impedanz wird auch das Leckstromverhalten durch Feuchtigkeit beeinträchtigt. I-V-Messungen unter Umgebungsbedingungen haben einen starken Anstieg des Leckstroms bereits bei niedriger Feldstärke gezeigt. Bereits ab  $0,1 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$  konnten Schäden am Bauteil beobachtet werden.

Für die Modellierung der Impedanz unter Schutzgas konnte gezeigt werden, dass eine einfache Ersatzschaltung mit einem Kondensator und einem Parallelwiderstand hinreichend genau ist. Diese Ersatzschaltung wird in der Regel auch für reale Kondensatoren verwendet. Für die Impedanz unter Umgebungsatmosphäre wurde ein mehrfaktorielles Modell vorgestellt. Es berücksichtigt die poröse Zirkoniumschicht, den Inhalt der Poren, den Diffusionsprozess bedingt durch die Feuchtigkeit, die Oberflächenhydroxylgruppen sowie den Kontaktwiderstand, bedingt durch den Messaufbau. Die Validität dieses Modells für das vorliegende Material konnte anhand verschiedener Messungen demonstriert werden.

Abschließend wurde in einer Machbarkeitsstudie der Einsatz von  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum in Transistoren mit IZO als Halbleiter untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem solchen Transistor unter Umgebungsbedingungen ein hoher Strom im Off-Bereich fließt. Abgesehen davon weicht das Transistorverhalten nur geringfügig von dem durch das quadratische Transistormodell beschriebenen Verhalten ab. Die Ursache für den hohen Off-Strom des Transistors unter Umgebungsbedingungen sind feuchtigkeitsbedingte Kriechströme. Eine Messung unter dem Einfluss von trockener Luft konnte zeigen, dass der Off-Strom sinkt, während die Kennlinien keine weiteren deutlichen Änderungen erfahren. Wird in trockener Luft eine thermische Nachbehandlung durchgeführt, kann eine Reduktion des Drain-Source-Stroms beobachtet werden sowie eine große Hysterese in der Transferkennlinie. Es

ist hier jedoch nicht möglich, die Ursache ohne weiterführende Untersuchungen zu analysieren.

Der Betriebsbereich von Transistoren unter Umgebungsbedingungen mit dem im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum ist durch das beobachtete Durchbruchverhalten stark eingeschränkt. Zusätzlich zur statischen Charakterisierung wurde das dynamische Einschaltverhalten von einem Transistor unter Umgebungsbedingungen untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass vermutlich durch die Feuchtigkeit in der Schicht die Anstiegszeit des Drain-Source-Stroms stark erhöht wird. Für mögliche Anwendungen stellt dies eine starke Einschränkung dar.

Die Effekte, die am Kondensator ausführlich untersucht und diskutiert wurden, beeinflussen wie erwartet das Transistorverhalten. Durch den Halbleiter bzw. die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum müssen hier jedoch noch weitere Einflüsse für eine mögliche Applikation berücksichtigt werden.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass die Eigenschaften von lösungsprozessiertem  $\text{ZrO}_2$  kritisch überprüft werden müssen, wenn es als gedrucktes Dielektrikum eingesetzt werden soll. Ohne weitere Optimierung eignet es sich nur bedingt für den Einsatz in gedruckten Kondensatoren und Transistoren. Letztendlich sind die Anforderungen aber immer von der jeweiligen Zielapplikation abhängig.

## 7.2 Ausblick

Metalloxide sind meist hygroskopisch. Beim untersuchten Material führt eine verminderte Dichte zu einer Porosität, die eine starke Feuchtigkeitssensitivität zur Folge hat. Im Rahmen der Arbeit konnten die grundlegenden Effekte auch an  $\text{HfO}_2$ -Schichten beobachtet werden, die ebenfalls aus einer Präkursorlösung hergestellt wurden. Bei den meisten porösen Metalloxidschichten ist daher mit einem ähnlichen Einfluss der Feuchtigkeit zu rechnen. Aus den Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich mehrere Optionen ableiten, um Probleme durch die Feuchtigkeitssensitivität eines Dielektrikums zu vermeiden. Im Folgenden werden einige davon aufgeführt.

Bei der thermischen Umsetzung des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Präkursors entstehen viele gasförmige Komponenten. Diese müssen bei der Prozessierung aus der Schicht entweichen und stellen somit eine mögliche Ursache für die Porosität dar. Hier könnte von Seiten der Chemie über Veränderungen am Präkursor, der Lösung oder am Prozess Verbesserungen erzielt werden. Längere Kalzinierungszeiten der Schichten, wie sie in der Literatur häufig verwendet werden, sollten zu dichteren Schichten führen. Dies würde aber entweder zu einem verringerten Durchsatz oder zu einem erheblich größeren Aufwand und Energiebedarf führen. Beides ist mit einem kostengünstigen Druckprozess nur bedingt vereinbar. Statt dessen könnten alternative Prozesse wie beispielsweise eine Umsetzung durch UV-Licht in Betracht gezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies in einem einfachen Versuch geprüft. Ohne weitere Optimierung konnten damit jedoch

keine funktionalen Schichten hergestellt werden.

Alternativ stellen Nachbehandlungsschritte eine Möglichkeit zur Verbesserung des fertigen Materials dar. In der Arbeitsgruppe durchgeführte Versuche mit  $\text{CF}_4$ -Plasma als Nachbehandlung der kalzinierten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten haben gezeigt, dass eine Verminderung der Feuchtigkeitssensitivität hierdurch potentiell möglich ist. In der Literatur werden auch andere Plasmen eingesetzt und sollten daher in Betracht gezogen werden. Unabhängig von der Art der Nachbehandlung muss aber kritisch hinterfragt werden, ob solche Methoden für einen kostengünstigen Prozess zielführend sein können.

Statt Maßnahmen zur Reduktion der Feuchtigkeitssensitivität des Dielektrikums selbst wäre auch eine Verkapselung denkbar, um das Bauteilverhalten zu stabilisieren. Hierfür müsste einerseits ein geeignetes Material gefunden werden, das keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat. Andererseits müsste bei der Verkapselung der gewünschte Feuchtigkeitsgehalt der Schicht eingestellt werden.

Neben Versuchen, das Material für den Einsatz als Dielektrikum in gedruckten Transistoren oder Kondensatoren zu optimieren, könnte zuletzt auch über einen Einsatz des erzeugten  $\text{ZrO}_2$  als „gedruckter Feuchtigkeitssensor“ nachgedacht werden. Die beobachteten Effekte könnten so gezielt genutzt werden.

Der Leckstrom durch die hergestellten  $\text{ZrO}_2$ -Schichten ist auch nach der thermischen Nachbehandlung unter Schutzgas noch relativ hoch. Um dies zu optimieren, könnten beispielsweise Mischoxide statt reinem  $\text{ZrO}_2$  zum Einsatz kommen. In einem Nebenversuch dieser Arbeit wurde beobachtet, dass das Hinzufügen von geringen Mengen  $\text{ZnO}$  zu einer Reduktion des Leckstroms führen kann. Die Feuchtigkeitssensitivität wurde hiervon aber nicht beeinflusst.

In der Regel müssen Materialien für das jeweils gewählte Druckverfahren optimiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in einem Nebenversuch festgestellt, dass eine Schichterzeugung von  $\text{ZrO}_2$ -Schichten per Tiefdruck anstelle der Rotationsbeschichtung bei ansonsten unveränderten Prozessbedingungen prinzipiell identische Ergebnisse liefert. Hierbei wurden jedoch nur unstrukturierte Schichten gedruckt. Soll dies strukturiert geschehen, so muss z.B. unter Berücksichtigung der Benetzungseigenschaften eine Prozessoptimierung durchgeführt werden. Je nach gewünschtem Druckverfahren ergeben sich andere kritische Parameter, die berücksichtigt werden müssen.

In Kapitel 5.2 dieser Arbeit wurde eine Ersatzschaltung vorgestellt, die es ermöglicht, das feuchtigkeitsabhängige Verhalten des Dielektrikums zu modellieren. Auf Basis der in Kapitel 5.2 vorgestellten Ersatzschaltung könnte ein Modell entwickelt werden, dass das Verhalten eines Transistors unter Umgebungsbedingungen beschreibt und den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Gate-Isolator berücksichtigt.

Zuletzt wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Machbarkeitsstudie durchgeführt, bei der  $\text{ZrO}_2$  als Gate-Dielektrikum und IZO als Halbleiter eingesetzt wurde. Die bereits am Kondensator beobachteten Effekte beeinflussen den Transistor ebenfalls. Aber auch die Materialkombination von Dielektrikum und Halbleiter kann einen Einfluss auf das Transistorverhalten haben und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Dies könnte an MOS-Strukturen gezielt analysiert werden.

# Anhang

## A.1 Messgeschwindigkeit bei Strom-Spannungs-Messung

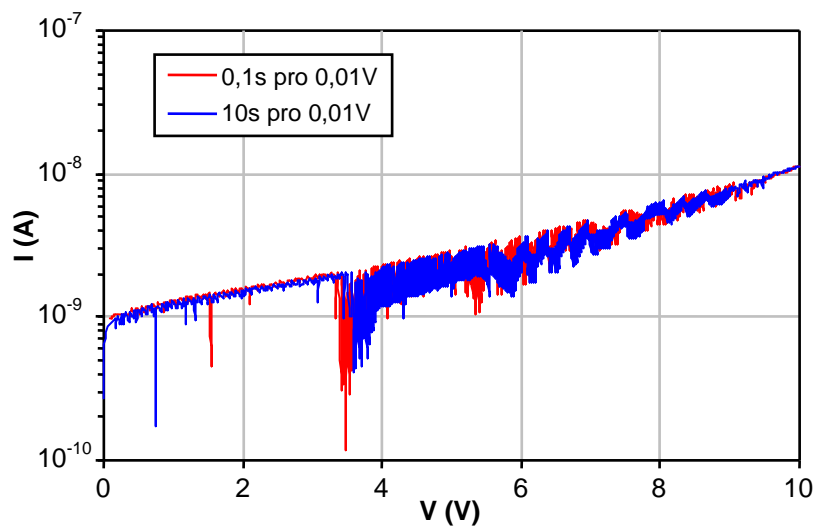


Abbildung A.1: Vergleich zweier Durchbruchmessungen mit unterschiedlicher Messgeschwindigkeit, die an einem Kondensator mit  $\text{ZrO}_2$  in Argonatmosphäre unter Standardbedingungen (Tabelle 2.1, Bedingung a)) durchgeführt wurden. Die Spannung wurde hier nur bis 10 V erhöht, um eine Bauteilschädigung zu vermeiden und den Vergleich zu ermöglichen.

## A.2 Publikationen über lösungsprozessierte Transistoren mit konventionellen Dielektrika

Hier findet sich eine Auflistung von Publikationen, die sich mit lösungsprozessierten Transistoren beschäftigen, aber als Dielektrikum entweder SiO<sub>2</sub> oder SiN<sub>x</sub> nutzen, welches meist thermisch oder per PECVD hergestellt wurde.

### SiO<sub>2</sub>, thermisch:

- G. Adamopoulos, A. Bashir, W. P. Gillin, S. Georgakopoulos, M. Shkunov, M. A. Baklar, N. Stingelin, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos, *Adv. Funct. Mat.* 2011, 21, 525.
- K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, H. Sirringhaus, *Nat. Mater.* 10 (2011), S. 45.
- M. Benwadih, J. A. Chroboczek, G. Ghibaudo, R. Coppard, D. Vuillaume, *J. Appl. Phys.* 115 (2014), S. 214501.
- S. Bubel, R. Schmechel, *Microelectron. Eng.* 96 (2012), S. 36.
- S. Choi, B. Y. Park, H. K. Jung, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011), S. 810.
- H.-C. Cheng, C.-F. Chen, C.-C. Lee, *Thin Solid Films* 498 (2006), S. 142.
- H. Y. Chong, K. W. Han, Y. S. No, T. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), S. 161908.
- J. C. Do, C. H. Ahn, H. K. Cho, H. S. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012), S. 225103.
- M. Häming, A. Issanin, D. Walker, H. von Seggern, W. Jägermann, K. Bonrad, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014), S. 12826.
- S.-Y. Han, D.-H. Lee, G. S. Herman, C.-H. Chang, *J. Display Technol.* 2009, 5, 520.
- Y. H. Hwang, J.-S. Seo, J. M. Yun, H. J. Park, S. Yang, S.-H. K. Park, B.-S. Bae, *NPG Asia Mater.* 5 (2013), S. e4
- S. Jeong, Y. G. Ha, J. Moon, A. Facchetti, T. J. Marks, *Transistors Adv. Mater.* 22 (2010), S. 1346.
- S. Jeong, Y. Jeong, J. Moon, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 11082.
- S. Jeong, J. Y. Lee, S. S. Lee, Y. Choi, B. H. Ryu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), S. 11773.
- C. H. Kim, Y. S. Rim, D. L. Kim, H. J. Kim, *Thin Solid Films* 536 (2013), S. 291.
- Y. H. Kim, J. I. Han, S. K. Park, *IEEE Electron. Dev. Lett.* 33 (2012), S. 50.
- Y. H. Kim, M. K. Han, J. I. Han, S. K. Park, *IEEE Trans. Electron Dev.* 57 (2010), S. 1009.
- D. H. Lee, Y. J. Chang, G. S. Herman, C. H. Chang, *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 843.



- K. Okamura, B. Nasr, R. A. Brand, H. Hahn, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), S. 4607.
- B. N. Pal, P. Trottman, J. Sun, H. E. Katz, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), S. 1832
- S. K. Park, Y. H. Kim, J. I. Han, *J. Physics D-Appl. Phys.* 42 (2009), S. 125102.
- S. M. Park, D. H. Lee, Y. S. Lim, D. K. Kim, M. S. Yi, *Microelectron. Eng.* 109 (2013), S. 189.
- P. Pattanasattayavong, S. Thomas, G. Adamopoulos, M. A. McLachlan, T. D. Anthopoulos, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), S. 163505.
- Y. S. Rim, D. L. Kim, W. H. Jeong, H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010), S. 233502.
- Y. S. Rim, D. L. Kim, W. H. Jeong, S. J. Kim, B. S. Kim, H. J. Kim, *Current Appl. Phys.* 11 (2011), S. S258.
- J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, J. Engstler, O. Soffke, W. Jaegermann, A. Issanin, A. Klyszcz, *Adv. Mater.* 20 (2008), S. 3383.
- S. J. Seo, C. G. Choi, Y. H. Hwang, B. S. Bae, *J. Physics D: Appl. Phys.* 42 (2009), S. 035106.
- B. Sun, H. Sirringhaus, *Nano Lett.* 5 (2005), S. 2408.
- B. Q. Sun, R. L. Peterson, H. Sirringhaus, K. Mori, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 18831.
- B. Q. Sun, H. Sirringhaus, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 16231.
- Y. Wang, X. W. Sun, G. K. L. Goh, H. V. Demir, H. Y. Yu, *IEEE Trans. Electron Dev.* 58 (2011), S. 480.
- H. Yu, H. Lee, J. Lee, H. Shin, M. Lee, *Microelectron. Eng.* 88 (2011), S. 6.

#### SiO<sub>2</sub>, PECVD:

- K. H. Kim, Y. H. Kim, H. J. Kim, J. I. Han, S. K. Park, *IEEE Electron Dev. Lett.* 32 (2011), S. 524.
- Y. H. Kim, K. H. Kim, M. S. Oh, H. J. Kim, J. I. Han, M. K. Han, S. K. Park, *IEEE Electron Dev. Lett.* 31 (2010), S. 836.
- D. H. Lee, S. Y. Han, G. S. Herman, C. H. Chang, *J. Mater. Chem.* 19 (2009), S. 3135.
- K. Song, J. Noh, T. Jun, Y. Jung, H. Y. Kang, J. Moon, *Adv. Mater.* 22 (2010), S. 4308.
- Y. H. Yang, S. S. Yang, K. S. Chou, *IEEE Electron Dev. Lett.* 31 (2010), S. 969.
- Y. H. Yang, S. S. Yang, C. Y. Kao, K. S. Chou, *IEEE Electron Dev. Lett.* 31 (2010), S. 329.

SiO<sub>2</sub>, keine Angabe über Herstellungsverfahren:

- S.-Y. Han, G. S. Herman, C.-H. Chang, Low-Temperature, High-Performance, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), S. 5166.
- S. Hwang, J. H. Lee, C. H. Woo, J. Y. Lee, H. K. Cho, *Thin Solid Films* 519 (2011), S. 5146.
- T. H. Jeong, S. J. Kim, D. H. Yoon, W. H. Jeong, D. L. Kim, H. S. Lim, H. J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011), S. 070202.
- D. Kim, C. Y. Koo, K. Song, Y. Jeong, J. Moon, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009), S. 103501.
- J. H. Lim, J. H. Shim, J. H. Choi, J. Joo, K. Park, H. Jeon, M. R. Moon, D. Jung, H. Kim, H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009), S. 012108.
- X. Liu, C. Wang, B. Cai, X. Xiao, S. Guo, Z. Fan, J. Li, X. Duan, L. Liao, *Nano Lett.* 12 (2012), S. 3596.
- Y. Ohya, T. Niwa, T. Ban, Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), S. 297.
- K. Song, D. Kim, X. S. Li, T. Jun, Y. Jeong, J. Moon, *J. Mater. Chem.* 19 (2009), S. 8881.

SiN<sub>x</sub>, PECVD:

- Y. Choi, G. H. Kim, W. H. Jeong, H. J. Kim, B. D. Chin, J. W. Yu, *Thin Solid Films* 518 (2010), S. 6249.
- W. H. Jeong, G. H. Kim, H. S. Shin, B. Du Ahn, H. J. Kim, M. K. Ryu, K. B. Park, J. B. Seon, S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), S. 093503.
- B. J. Kim, H. J. Kim, T. S. Yoon, Y. S. Kim, D. H. Lee, Y. Choi, B. H. Ryu, H. H. Lee, *J. Industrial Eng. Chem.* 17 (2011), S. 96.
- G. H. Kim, H. S. Kim, H. S. Shin, B. D. Ahn, K. H. Kim, H. J. Kim, *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 4007.
- S. J. Kim, D. L. Kim, Y. S. Rim, W. H. Jeong, D. N. Kim, D. H. Yoon, H. J. Kim, *J. Cryst. Growth* 326 (2011), S. 163.
- K. W. Lee, K. M. Kim, K. Y. Heo, S. K. Park, S. K. Lee, H. J. Kim, *Current Appl. Phys.* 11 (2011), S. 280.
- K. B. Park, J. B. Seon, G. H. Kim, M. Yang, B. Koo, H. J. Kim, M. K. Ryu, S. Y. Lee, *IEEE Electron Dev. Lett.* 31 (2010), S. 311.
- W. J. Park, H. S. Shin, B. Du Ahn, G. H. Kim, S. M. Lee, K. H. Kim, H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. 083508.

SiN<sub>x</sub>, keine Angabe über Herstellungsverfahren:

- J. S. Ahn, J. J. Lee, G. W. Hyung, Y. K. Kim, H. Yang, *J. Physics D - Appl. Phys.* 43 (2010), S. 275102.
- G. H. Kim, B. D. Ahn, H. S. Shin, W. H. Jeong, H. J. Kim, H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), S. 233501.
- G. H. Kim, W. H. Jeong, H. J. Kim, *Phys. Status Solidi A* 207 (2010), S. 1677.
- G. H. Kim, W. H. Jeong, B. D. Ahn, H. S. Shin, H. J. Kim, H. J. Kim, M.-K. Ryu, K.-B. Park, J.-B. Seon, S.-Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), S. 163506.
- D. N. Kim, D. L. Kim, G. H. Kim, S. J. Kim, Y. S. Rim, W. H. Jeong, H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010), S. 192105.
- D. H. Yoon, S. J. Kim, W. H. Jeong, D. L. Kim, Y. S. Rim, H. J. Kim, *J. Cryst. Growth* 326 (2011), S. 171.

### A.3 Vergleich von Impedanzmessung und Fit

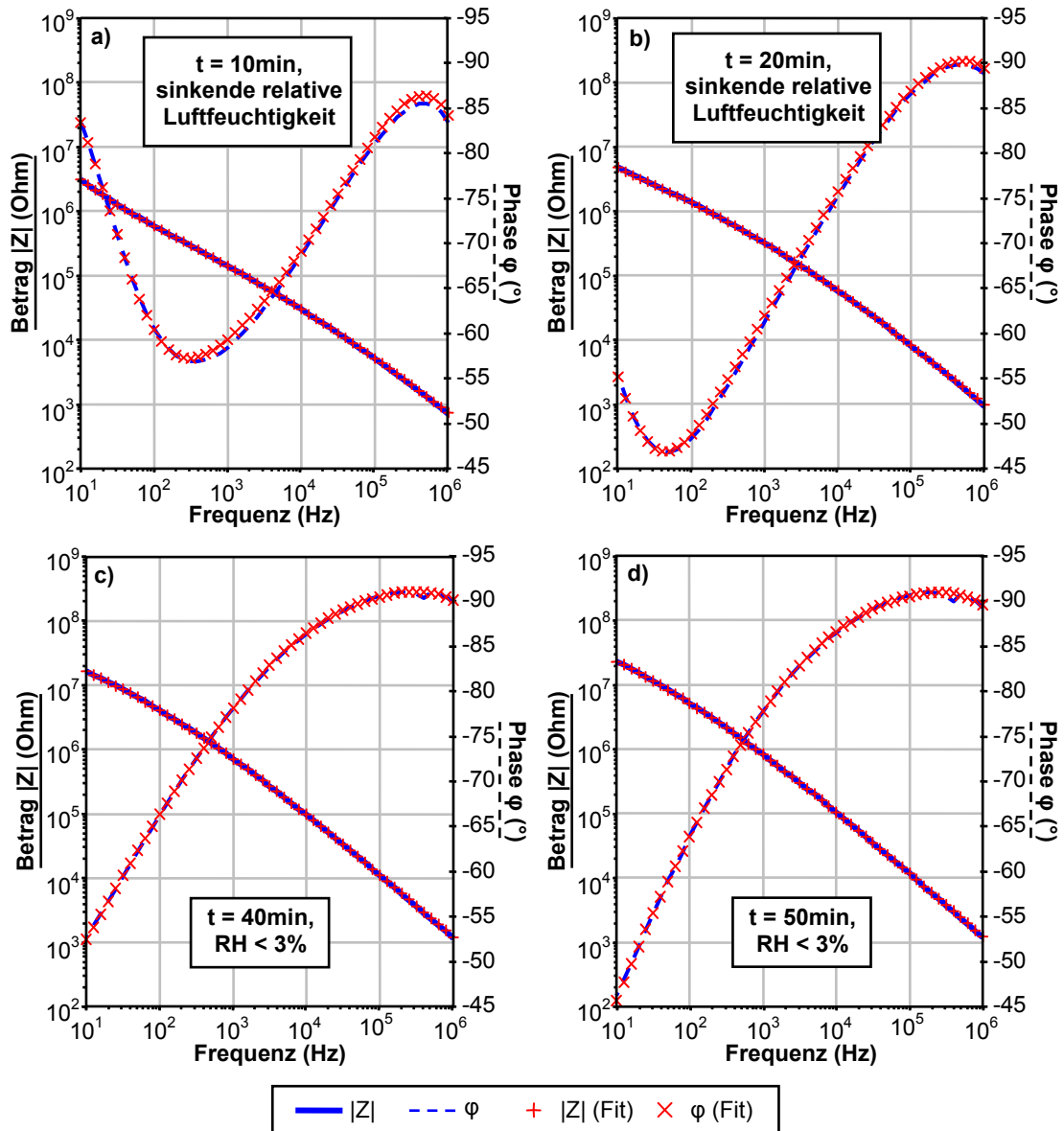


Abbildung A.2: Vergleich von Impedanzmessung und Fit mit dem Modell aus Abbildung 5.2 für die Messreihe unter trockener Luft aus Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.7. a) nach 10 min und b) 20 min während die Luftfeuchtigkeit von ca. 25 % auf unter 3 % fällt, sowie c) 10 min und d) 20 min (c) 50 min und d) 50 min nach Start der Messreihe) nachdem die Luftfeuchtigkeit unter 3 % gefallen ist.

# Literatur

- [1] Y. T. Sihvonen, S. G. Parker und D. R. Boyd. „Printable insulated-gate field-effect-transistor“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 114 (1967), S. 96.
- [2] E. Fortunato, P. Barquinha und R. Martins. „Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances“. In: *Advanced Materials* 24 (2012), S. 2945–2986.
- [3] M. Esro, R. Mazzocco, G. Vourlias, O. Kolosov, A. Krier, W. I. Milne und G. Adamopoulos. „Solution processed lanthanum aluminate gate dielectrics for use in metal oxide-based thin film transistors“. In: *Applied Physics Letters* 106 (2015), S. 203507.
- [4] R. W. Schwartz, T. Schneller und R. Waser. „Chemical solution deposition of electronic oxide films“. In: *Comptes Rendus Chimie* 7 (2004), S. 433–461.
- [5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano und H. Hosono. „Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors“. In: *Nature* 432 (2004), S. 488–492.
- [6] S. R. Thomas, P. Pattanasattayavong und T. D. Anthopoulos. „Solution-processable metal oxide semiconductors for thin-film transistor applications“. In: *Chemical Society Reviews* 42 (2013), S. 6910.
- [7] B. N. Pal, B. M. Dhar, K. C. See und H. E. Katz. „Solution-deposited sodium beta-alumina gate dielectrics for low-voltage and transparent field-effect transistors“. In: *Nature Materials* 8 (2009), S. 898.
- [8] J. F. Wager, D. A. Keszler und R. E. Presley. *Transparent electronics*. Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- [9] D. Vanderbilt, X. Zhao und D. Ceresol. „Structural and dielectric properties of crystalline and amorphous  $\text{ZrO}_2$ “. In: *Thin Solid Films* 486 (2005), S. 125.
- [10] D. Panda und T.-Y. Tseng. „Growth, dielectric properties, and memory device applications of  $\text{ZrO}_2$  thin films“. In: *Thin Solid Films* 531 (2013), S. 1–20.
- [11] D. H. Lee, Y. J. Chang, G. S. Herman und C. H. Chang. „A general route to printable high-mobility transparent amorphous oxide semiconductors“. In: *Advanced Materials* 19 (2007), S. 843–847.
- [12] S. Jeon und H. Hwang. „Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )“. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), S. 6393.
- [13] P. Raghu, C. Yim und F. Shadman. „Susceptibility of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{HfO}_2$  dielectrics to moisture contamination“. In: *AIChE Journal* 50 (2004), S. 1881.

- [14] E. Bogatin. *Signal and power integrity - simplified*. Pearson Education, Inc., 2010.
- [15] A. Hastings. *The art of analog layout*. 2. Aufl. Pearson Prentice Hall, 2006.
- [16] B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester und J. Tufts. „Liquid crystal matrix displays“. In: *Proceedings of the IEEE* 59 (1971), S. 1566.
- [17] W. den Boer. *Active matrix liquid crystal displays*. Elsevier Inc., 2005.
- [18] D.-Z. Peng, S.-C. Chang und Y.-M. Tsai. „Novel pixel compensation circuit for AMOLED display“. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* 36 (2012), S. 814.
- [19] C.-L. Lin, W.-Y. Chang und C.-C. Hung. „Compensating pixel circuit driving AMOLED display with a-IGZO TFTs“. In: *IEEE Electron Device Letters* 34 (2013), S. 116.
- [20] S. Panda. *Microelectronics and optoelectronics technology*. University Science Press, 2009.
- [21] S. M. Sze und K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Hrsg. von 3. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [22] R. Hoffmann, A. Klyszcz, R. Kügler, S. Renker und J. Schneider. „Funktionelles Material für gedruckte elektronische Bauteile“. DE102009004491 A1. 2009.
- [23] R. Hoffmann, R. Kügler und J. Schneider. „Funktionelles Material für gedruckte elektronische Bauteile“. DE102007043920 A1. 2007.
- [24] J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, A. Issanin und S. Dilfer. „Zirconia and hafnia films from single source molecular precursor compounds: synthesis, characterization and insulating properties of potential high k-dielectrics“. In: *Materials Science and Engineering: B* 176 (2011), S. 965.
- [25] D. Walker. „Improving performance in metal oxide field-effect transistors“. Diss. TU Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, 2013.
- [26] D. E. Walker, M. Major, M. B. Yazdi, A. Klyszcz, M. Haeming, K. C. Melzer, W. Donner und H. von Seggern. „High mobility indium zinc oxide thin film field-effect transistors by semiconductor layer engineering“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2012), S. 6835.
- [27] M. Häming, A. Issanin, D. Walker, H. von Seggern, W. Jägermann und K. Bonrad. „Interrelation between chemical, electronic, and charge transport properties of solution-processed indium-zinc oxide semiconductor thin films“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), S. 12826.
- [28] Precision Optics Gera. online. [www.pog.eu](http://www.pog.eu) (Stand 07.11.2015).
- [29] Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme. *End-of-line Standard Substrates for the Characterization of organic Semiconductor materials*. online. [www.ipms.fraunhofer.de/content/dam/ipms/common/documents/end-of-line-substrates\\_stand\\_E-Mail.pdf](http://www.ipms.fraunhofer.de/content/dam/ipms/common/documents/end-of-line-substrates_stand_E-Mail.pdf) (Stand 15.10.2015).
- [30] R. W. Schwartz und M. Narayanan. *Chemical solution deposition-basic principles, in: Solution processing of inorganic materials*. Hrsg. von D. B. Mitzi. John Wiley & Sons, Inc., 2009.

- [31] A. T. Aijazi. „Printing functional electronic circuits and components“. Diss. Western Michigan University, 2014.
- [32] J. H. Park, Y. B. Yoo, K. H. Lee, W. S. Jang, J. Y. Oh, S. S. Chae und H. K. Baik. „Low-temperature, high-performance solution-processed thin-film transistors with peroxo-zirconium oxide dielectric“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), S. 410.
- [33] J. R. Macdonald und W. B. Johnson. *Fundamentals of impedance spectroscopy*, in: *Impedance spectroscopy*. Hrsg. von J. R. Macdonald E. Barsoukov. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [34] V. F. Lvovich. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [35] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur und M. Musiani. „Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), S. C452.
- [36] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, T. Pajkossy und L. Nyikos. „Tafel current at fractal electrodes: Connection with admittance spectra“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 285 (1990), S. 103.
- [37] U. Rammelt und G. Reinhard. „On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 35 (1990), S. 1045.
- [38] M.R. S. Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz und D. Wilmer. „On the physical interpretation of constant phase elements“. In: *Solid State Ionics* 180 (2009), S. 922.
- [39] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita und R. P. Nogueira. „Relationship between the origin of constant-phase element behavior in electrochemical impedance spectroscopy and electrode surface structure“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), S. 4136.
- [40] F. D. Morrison, D. J. Jung und J. F. Scott. „Constant-phase-element (CPE) modeling of ferroelectric random-access memory lead zirconate-titanate (PZT) capacitors“. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 094112.
- [41] G. J. Burg, Al. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach und J. H. Sluyters. „The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 176 (1984), S. 275.
- [42] C. S. Hsu und F. Mansfeld. „Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance“. In: *Corrosion* 57 (2001), S. 747.
- [43] M. E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin N. Pébère, A. L. Bunge, E. A. White, D. P. Riemer und M. Musiani. „Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), S. C215.
- [44] R. Endres. „Gate-Last-Prozessintegration und elektrische Bewertung von High-k-Dielektrika und Metall-Elektroden in MOS-Bauelementen“. Diss. TU Darmstadt, 2011.

- [45] H.-P. Keil. „Modellierung nasschemisch hergestellter anorganischer Zinkoxid-Dünnschichttransistoren“. Diss. TU Darmstadt, 2012.
- [46] R. K. Venkata, Rama S. K. und Manmadha R. G. *Pulse and Digital Circuits*. Pearson Education India, 2010.
- [47] EBU Technical. *Technical Report 005: Information paper on HDTV formats*. online. <https://tech.ebu.ch/docs/techreports/tr005.pdf> (Stand: 15.10.2015). 2010.
- [48] E. Macherauch und H.-W. Zoch. *Praktikum in Werkstoffkunde*. 11. Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [49] L. Reimer und G. Pfefferkorn. *Raster-Elektronenmikroskopie*. 2. Springer-Verlag, 1977.
- [50] J. F. Moulder, W. F. Sickles, P. E. Sobol und K. D. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Hrsg. von J. Chastain und Jr. R. C. King. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [51] M. Birkholz. *Thin film analysis by X-ray scattering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [52] H. Czichos, T. Saito und L. Smith, Hrsg. *Springer handbook of materials measurement methods*. Springer Science+Business Media, Inc., 2006.
- [53] *Test methods for the characterization of organic transistors and materials*. International Electrotechnical Commission (IEC), 2013.
- [54] V. Fiorentini und G. Gulleri. „Theoretical evaluation of zirconia and hafnia as gate oxides for Si microelectronics“. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), S. 266101.
- [55] J.-J. Huang, L.-T. Huang, M.-C. Tsai, M.-H. Lee und M.-J. Chen. „Enhancement of electrical characteristics and reliability in crystallized ZrO<sub>2</sub> gate dielectrics treated with in-situ atomic layer doping of nitrogen“. In: *Applied Surface Science* 305 (2014), S. 214.
- [56] W. Chen, W. Ren, Y. Zhang, M. Liu und Z.-G. Ye. „Preparation and properties of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films and their nanolaminates by atomic layer deposition“. In: *Ceramics International* 41 (2015), S. 5279.
- [57] S. Jeong und J. Moon. „Low-temperature, solution-processed metal oxide thin film transistors“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), S. 1243.
- [58] J. Y. Kwon und J. K. Jeong. „Recent progress in high performance and reliable n-type transition metal oxide-based thin film transistors“. In: *Semiconductor Science and Technology* 30 (2015), S. 024002.
- [59] S. J. Kim, S. Yoon und H. J. Kim. „Review of solution-processed oxide thin-film transistors“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 53 (2014), 02BA02.
- [60] J. Hwang, K. Lee, Y. Jeong, Y. U. Lee, C. Pearson, M. C. Petty und H. Kim. „UV-assisted low temperature oxide dielectric films for TFT applications“. In: *Advanced Materials Interfaces* 1 (2014), S. 1400206.
- [61] S. M. Park, D. H. Lee, Y. S. Lim, D. K. Kim und M. Yi. „Effect of aluminum addition to solution-derived amorphous indium zinc oxide thin film for an



- oxide thin film transistors“. In: *Microelectronic Engineering* 109 (2013), S. 189.
- [62] P. Pattanasattayavong, S. Thomas, G. Adamopoulos, M. A. McLachlan und T. D. Anthopoulos. „P-channel thin-film transistors based on spray-coated Cu<sub>2</sub>O films“. In: *Applied Physics Letters* 102 (2013), S. 163505.
- [63] M. Benwadih, J. A. Chroboczek, G. Ghibaudo, R. Coppard und D. Vuillaume. „Impact of dopant species on the interfacial trap density and mobility in amorphous In-X-Zn-O solution-processed thin-film transistors“. In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), S. 214501.
- [64] K. Song, J. Noh, T. Jun, Y. Jung, H.-Y. Kang und J. Moon. „Fully flexible solution-deposited ZnO thin-film transistors“. In: *Advanced Materials* 22 (2010), S. 4308.
- [65] Y.-H. Yang, S. S. Yang, C.-Y. Kao und K.-S. Chou. „Chemical and electrical properties of low-temperature solution-processed In-Ga-Zn-O thin-film transistors“. In: *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010), S. 329.
- [66] K. H. Kim, Y.-H. Kim, H. J. Kim, J.-I. Han und S. K. Park. „Fast and stable solution-processed transparent oxide thin-film transistor circuits“. In: *IEEE Electron Device Letters* 32 (2011), S. 524.
- [67] S. J. Kim, D. L. Kim, Y. S. Rim, W. H. Jeong, D. N. Kim, D. H. Yoon und H. J. Kim. „The formation of InZnO lattices incorporating Ba for thin-film transistors using a solution process“. In: *Journal of Crystal Growth* 326 (2011), S. 163.
- [68] K. W. Lee, K. M. Kim, K. Y. Heo, S. K. Park, S. K. Lee und H. J. Kim. „Effects of UV light and carbon nanotube dopant on solution-based indium gallium zinc oxide thin-film transistors“. In: *Current Applied Physics* 11 (2011), S. 280.
- [69] B.-J. Kim, H.-J. Kim, T.-S. Yoon, Y.-S. Kim, D.-H. Lee, Y. Choi, B.-H. Ryu und H. H. Lee. „Solution processed IZTO thin film transistor on silicon nitride dielectric layer“. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17 (2011), S. 96.
- [70] F. Li und M. K. Balazs. „Native oxide growth on wafer surface during final rinse“. In: *Presented in the 21st Annual Semiconductor Pure Water and Chemical Conference (SPWCC), Santa Clara, California*. 2002.
- [71] A. Liu, G. Liu, H. Zhu, Y. Meng, H. Song, B. Shin, E. Fortunato, R. Martins und F. Shan. „A water-induced high-k yttrium oxide dielectric for fully-solution-processed oxide thin-film transistors“. In: *Current Applied Physics* 15 (2015), S75.
- [72] F. Xu, A. Liu, G. Liu, B. Shin und F. Shan. „Solution-processed yttrium oxide dielectric for high-performance IZO thin-film transistors“. In: *Ceramics International* 41 (2015), S337.
- [73] M.-C. Nguyen, S.-W. You, D.-T. Tong, H.-J. Bang, D.-H. Lee, M. Hasan, J. K. Jeong, H. Yang und R. Choi. „High performance thin film transistors using low-temperature solution-processed Li-incorporated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> stacks“. In: *Microelectronic Engineering* 147 (2015), S. 27.

- [74] W. Xu, H. Wang, F. Xie, J. Chen, H. Cao und J.-B. Xu. „Facile and environmentally friendly solution-processed aluminum oxide dielectric for low-temperature, high-performance oxide thin-film transistors“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015), S. 5803.
- [75] K. Song, W. Yang, Y. Jung, S. Jeong und J. Moon. „A solution-processed yttrium oxide gate insulator for high-performance all-solution-processed fully transparent thin film transistors“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), S. 21265.
- [76] S. J. Kim, G. H. Kim, D. L. Kim, D. N. Kim und H. J. Kim. „InGaZnO thin-film transistors with YHfZnO gate insulator by solution process“. In: *Physica Status Solidi A* 207 (2010), S. 1668.
- [77] D. X. Xia und J. B. Xu. „High mobility and low operating voltage ZnGaO and ZnGaLiO transistors with spin-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as gate dielectric“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010), S. 442001.
- [78] Y. M. Park, J. Daniel, M. Heeney und A. Salleo. „Room-temperature fabrication of ultrathin oxide gate dielectrics for low-voltage operation of organic field-effect transistors“. In: *Advanced Materials* 23 (2011), S. 971.
- [79] J. Ko, J. Kim, S. Y. Park, E. Lee, K. Kim, K.-H. Lim und Y. S. Kim. „Solution-processed amorphous hafnium-lanthanum oxide gate insulator for oxide thin-film transistors“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014), S. 1050.
- [80] H. Wang, W. Xu, S. Zhou, F. Xie, Y. Xiao, L. Ye, J. Chen und J. Xu. „Oxygen plasma assisted high performance solution-processed Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub> gate insulator for combustion-processed InGaZnO<sub>x</sub> thin film transistors“. In: *Journal of Applied Physics* 117 (2015), S. 035703.
- [81] T. Yamaguchi, H. Satake und N. Fukushima. „Band diagram and carrier conduction mechanisms in ZrO<sub>2</sub> MIS structures“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 51 (2004), S. 774.
- [82] J.-F. Damlencourt, O. Renault, D. Samour, A.-M. Papon, C. Leroux, F. Martin, S. Marthon, M.-N. Séméria und X. Garros. „Electrical and physico-chemical characterization of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gate oxide stacks prepared by atomic layer deposition“. In: *Solid-State Electronics* 47 (2003), S. 1614.
- [83] M. Hasan, M.-C. Nguyen, H. Kim, S.-W. You, Y.-S. Jeon, D.-T. Tong, D.-H. Lee, J. K. Jeong und R. Choi. „High performance solution processed zirconium oxide gate dielectric appropriate for low temperature device application“. In: *Thin Solid Films* 589 (2015), S. 90.
- [84] B.-G. Son, S. Y. Je, H. J. Kim, C.-K. Lee, C.-K. Lee, A. Y. Hwang, J. Y. Won, J. H. Song, R. Choi und J. K. Jeong. „High-performance In-Zn-O thin-film transistors with a soluble processed ZrO<sub>2</sub> gate insulator“. In: *Physica Status Solidi RLL* 7 (2013), S. 485.
- [85] Y. M. Park, A. Desai, A. Salleo und L. Jimison. „Solution-processable zirconium oxide gate dielectrics for flexible organic field effect transistors operated at low voltages“. In: *Chemistry of Materials* 25 (2013), S. 2571.

- [86] S.-B. Ji, H. Im, N. Seong und Y. Hong. „Solution-processed high-k dielectrics for low-voltage IGZO TFTs“. In: *IEEE Device Research Conference (DRC)* 71 (2013), S. 229.
- [87] W. Yang, K. Song, Y. Jung, S. Jeong und J. Moon. „Solution-deposited Zr-doped AlOx gate dielectrics enabling high-performance flexible transparent thin film transistors“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), S. 4275.
- [88] A. Liu, G.X. Liu, F.K. Shan, H.H. Zhu, S. Xu, J.Q. Liu, B.C. Shin und W.J. Lee. „Room-temperature fabrication of ultra-thin ZrOx dielectric for high-performance InTiZnO thin-film transistors“. In: *Current Applied Physics* 14 (2014), S39.
- [89] A. Liu, G. X. Liu, H. H. Zhu, F. Xu, E. Fortunato, R. Martins und F. K. Shan. „Fully solution-processed low-voltage aqueous In2O3 thin-film transistors using an ultrathin ZrOx dielectric“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014), S. 17364.
- [90] G. X. Liu, A. Liu, F. K. Shan, Y. Meng, B. C. Shin, E. Fortunato und R. Martins. „High-performance fully amorphous bilayer metal-oxide thin film transistors using ultra-thin solution-processed ZrOx dielectric“. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), S. 113509.
- [91] X. Xu, Q. Cui, Y. Jin und X. Guo. „Low-voltage zinc oxide thin-film transistors with solution-processed channel and dielectric layers below 150°C“. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), S. 222114.
- [92] B. Kim, S. Jang, P. L. Prabhumirashi, M. L. Geier, M. C. Hersam und A. Dodabalapur. „Low voltage, high performance inkjet printed carbon nanotube transistors with solution processed ZrO2 gate insulator“. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), S. 082119.
- [93] C.-G. Lee und A. Dodabalapur. „Solution-processed zinc-tin oxide thin-film transistors with low interfacial trap density and improved performance“. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), S. 243501.
- [94] C.-G. Lee, S. Dutta und A. Dodabalapur. „Solution-processed ZTO TFTs with recessed gate and low operating voltage“. In: *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010), S. 1410.
- [95] T.-J. Ha und A. Dodabalapur. „Photo stability of solution-processed low-voltage high mobility zinc-tin-oxide/ZrO2 thin-film transistors for transparent display applications“. In: *Applied Physics Letters* 102 (2013), S. 123506.
- [96] J. Jang, R. Kitsomboonloha, S. L. Swisher, E. S. Park, H. Kang und V. Subramanian. „Transparent high-performance thin film transistors from solution-processed SnO2/ZrO2 gel-like precursors“. In: *Advanced Materials* 25 (2013), S. 1042.
- [97] L. Xifeng, X. Enlong und Z. Jianhua. „Low-temperature solution-processed zirconium oxide gate insulators for thin-film transistors“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 60 (2013), S. 3413.
- [98] J. H. Park, Y. B. Yoo, K. H. Lee, W. S. Jang, J. Y. Oh, S. S. Chae, H. W. Lee, S. W. Han und H. K. Baik. „Boron-doped peroxo-zirconium

- oxide dielectric for high-performance, low-temperature, solution-processed indium oxide thin-film transistor“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), S. 8067.
- [99] J. H. Park, S. J. Lee, T. I. Lee, J. H. Kim, C.-H. Kim, G. S. Chae, M.-H. Ham, H. K. Baik und J.-M. Myoung. „All-solution-processed, transparent thin-film transistors based on metal oxides and single-walled carbon nanotubes“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), S. 1840.
- [100] P. T. Tue, T. Miyasako, J. Li, H. T. C. Tu, S. Inoue, E. Tokumitsu und T. Shimoda. „High-performance solution-processed ZrInZnO thin-film transistors“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 60 (2013), S. 320.
- [101] Y.-H. Lin, H. Faber, K. Zhao, Q. Wang, A. Amassian, M. McLachlan und T. D. Anthopoulos. „High-performance ZnO transistors processed via an aqueous carbon-free metal oxide precursor route at temperatures between 80-180°C“. In: *Advanced Materials* 25 (2013), S. 4340.
- [102] J. S. Meena, M.-C. Chu, J. N. Tiwari, H.-C. You, C.-H. Wu und F.-H. Ko. „Flexible metal-insulator-metal capacitor using plasma enhanced binary hafnium-zirconium-oxide as gate dielectric layer“. In: *Microelectronics Reliability* 50 (2010), S. 652.
- [103] C. Avis, Y. G. Kim und J. Jang. „Solution processed hafnium oxide as a gate insulator for low-voltage oxide thin-film transistors“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), S. 17415.
- [104] C.-Y. Tsay, C.-H. Cheng und Y.-W. Wang. „Properties of transparent yttrium oxide dielectric films prepared by sol-gel process“. In: *Ceramics International* 38 (2012), S. 1677.
- [105] E. J. Bae, Y. H. Kang, M. Han, C. Lee und S. Y. Cho. „Soluble oxide gate dielectrics prepared using the self-combustion reaction for high-performance thin-film transistors“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014), S. 5695.
- [106] C. J. Brinker und G. W. Scherer. *Sol-gel science - the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- [107] J. Evertssona, F. Bertrama, F. Zhangc, L. Rullika, L.R. Merteaa, M. Shipilina, M. Soldemoe, S. Ahmadie, N. Vinogradovd, F. Carlåda, J. Weissenriedere, M. Göthelide, J. Panc, A. Mikkelsenaa, J.-O. Nilssonb und E. Lundgrenaa. „The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals“. In: *Applied Surface Science* 349 (2015), S. 826.
- [108] B. Mazumder, X. Liu, R. Yeluri, F. Wu, U. K. Mishra und J. S. Speck. „Atom probe tomography studies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectrics on GaN“. In: *Journal of Applied Physics* 116 (2014), S. 134101.
- [109] P. R. Chalker, P. A. Marshall, K. Dawson, I. F. Brunell, C. J. Sutcliffe und R. J. Potter. „Vacuum ultraviolet photochemical selective area atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectrics“. In: *Advances* 5 (2015), S. 017115.
- [110] Y. Wang. „High frequency techniques for advanced MOS device characterization“. Diss. Graduate School - New Brunswick, 2008.

- [111] K. Black, H. C. Aspinall, A. C. Jones, K. Pryzbylak, J. Bacsa, P. R. Chalker, S. Taylor, C. Z. Zhao, S. D. Elliott, A. Zydor und P. N. Heys. „Deposition of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> thin films by liquid injection MOCVD and ALD using ansa-metallocene zirconium and hafnium precursors“. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 4561–4571.
- [112] B. V. Crist. *Handbooks of monochromatic XPS spectra*. XPS International LLC, 2005.
- [113] S. Schamm, G. Scarel und M. Fanciulli. *Local structure, composition and electronic properties of rare earth oxide thin films studied using advanced transmission electron microscopy techniques (TEM-EELS)*, in: *Rare earth oxide thin films*. Hrsg. von M. Fanciulli und G. Scarel. Springer-Verlag, 2007.
- [114] A. Piegari und E. Masetti. „Thin film thickness measurement: A comparison of various techniques“. In: *Thin Solid Films* 124 (1985), S. 249.
- [115] X. Wang, F. Shi, X. Gao, C. Fan, W. Huang und X. Feng. „A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films“. In: *Thin Solid Films* 548 (2013), S. 34.
- [116] T. Schneller und R. Waser. *Carboxylate based precursor systems*, in: *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Hrsg. von T. Schneller, R. Waser, M. Kosec und D. Payne. Springer Science+Business Media, Inc., 2013.
- [117] M. Kaloumenos, K. Hofmann, A. Issanin, W. Jägermann, M. Häming, D. Walker, A. Klyszcz, R. Hoffmann, K. Bonrad, P. Kirsch und P. Pacak. „The Effects of Constant-Gate-Bias-Voltage on the Performance of Solution-Processed IZO Thin-Film Transistors“. In: *Materials Science Engineering*. 2012.
- [118] I. B. Vinnik, I. V. Uvarova und V. S. Zenkov. „Ceramic humidity sensors based on zirconium dioxide“. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 37 (1998), S. 11.
- [119] A.D. Brailsford, M. Yussouff und E.M. Logothetis. „A first-principles model of the zirconia oxygen sensor“. In: *Sensors and Actuators B* 44 (1997), S. 321.
- [120] J. H. Park, K. Kim, Y. B. Yoo, S. Y. Park, K.-H. Lim, K. H. Lee, H. K. Baik und Y. S. Kim. „Water adsorption effects of nitrate ion coordinated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric for high performance metal-oxide thin-film transistor“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), S. 7166.
- [121] Y. Zhao. „Design of higher-k and more stable rare earth oxides as date dielectrics for advanced CMOS devices“. In: *Materials* 5 (2012), S. 1413.
- [122] S. Raz, K. Sasaki, J. Maier und I. Riess. „Characterization of adsorbed water layers on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>“. In: *Solid State Ionics* 143 (2001), S. 181.
- [123] T. Merle-Méjean, P. Barberis, S. B. Othmane, F. Nardou und P. E. Quintard. „Chemical forms of hydroxyls on/in zirconia: an FT-IR study“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), S. 1579.

- [124] R. W. Schwartz und M. Narayanan. *Thermodynamics and heating processes, in: Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Hrsg. von T. Schneller, R. Waser, M. Kosec und D. Payne. Springer Science+Business Media, Inc., 2013.
- [125] S. A. Dyer, Hrsg. *Survey of instrumentation and measurement*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [126] S. Chang und R. Doong. „ZrO<sub>2</sub> thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol-gel method“. In: *Thin Solid Films* 489 (2005), S. 17.
- [127] H.-L. Hsu, C.-P. Chen, J.-Y. Chang, Y.-Y. Yu und Y.-K. Shen. „Two-step thermal annealing improves the morphology of spin-coated films for highly efficient perovskite hybrid photovoltaics“. In: *Nanoscale* 6 (2014), S. 10281.
- [128] C. V. Weiss, M. W. Cole und S. P. Alpay. „Influence of the precursor solution molarity on the dielectric response of chemical solution deposited strontium titanate thin films on Si“. In: *Integrated Ferroelectrics* 126 (2011), S. 7.
- [129] S. Hoffmann-Eifert und T. Schneller. *Orientation and microstructure design, in: Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Hrsg. von T. Schneller, R. Waser, M. Kosec und D. Payne. Springer Science+Business Media, Inc., 2013.
- [130] R. Ugas-Carrión, F. Sittner, C. J. Ochs, S. Flege und W. Ensinger. „Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures“. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 1967.
- [131] D. Sen, T. Mahata, A. K. Patra, S. Mazumder und B. P. Sharma. „Effect of porosity and pore morphology on the low-frequency dielectric response in sintered ZrO<sub>2</sub>-8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic compact“. In: *Parama - Journal of Physics* 63 (2004), S. 309.
- [132] X. Zhao, D. Ceresoli und D. Vanderbilt. „Structural, electronic, and dielectric properties of amorphous ZrO<sub>2</sub> from ab initio molecular dynamics“. In: *Physical Review B* 71 (2005), S. 085107.
- [133] D. Ceresoli und D. Vanderbilt. „Structural and dielectric properties of amorphous ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>“. In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 125108.
- [134] R. Riedel und I.-W. Chen, Hrsg. *Ceramics science and technology, volume 1, structures*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [135] I. C. Cosentino, E. N. S. Muccillo und R. Muccillo. „Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors“. In: *Sensors and Actuators B* 96 (2003), S. 677.
- [136] H. Frank. „Influence of humidity on the permittivity and conductivity of thin zirconium alloy oxide films“. In: *Journal of Nuclear Materials* 321 (2003), S. 115–117.
- [137] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier und A. Levasseur. „Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000), S. 1319.
- [138] T. Hanawa. „A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium“. In: *Journal of Periodontal & Implant Science* 41 (2011), S. 263.

- [139] G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera und C. Morterra. „A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>)“. In: *Surface Science* 377-379 (1997), S. 50.
- [140] S. T. Korhonen, M. Calatayud und A. O. I. Krause. „Stability of hydroxylated ( $\bar{1}11$ ) and ( $\bar{1}01$ ) surfaces of monoclinic zirconia: A combined study by DFT and infrared spectroscopy“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 6469.
- [141] C. J. Powell und A. Jablonski. „Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 601 (2009), S. 54.
- [142] T. Onoki. *Porous apatite coating on various titanium metallic materials via low temperature processing*, in: *Biomaterials science and engineering*. Hrsg. von R. Pignatello. InTech, 2011.
- [143] F.-C. Chiu. „A review on conduction mechanisms in dielectric films“. In: *Advances in Material Science and Engineering* 2014 (2014), S. 578168.
- [144] J.-H. Kim, V. A. Ignatova, J. Heitmann und L. Oberbeck. „Deposition temperature effect on electrical properties and interface of high-k ZrO<sub>2</sub> capacitor“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), S. 172005.
- [145] S. K. Gupta, J. Singh und J. Akhtar. *Materials and processing for gate dielectrics on silicon carbide (SiC) surface*, in: *Physics and technology of silicon carbide devices*. Hrsg. von Y. Hijikata. InTech, 2012.
- [146] T. Waggoner, J. Triska, K. Hoshino, J. F. Wager und J. F. Conley Jr. „Zirconium oxide-aluminum oxide nanolaminate gate dielectrics for amorphous oxide semiconductor thin-film transistors“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 26 (2011), S. 04D115.
- [147] Research Solutions & Resources LLC. *Resources for Electrochemistry*. online. [www.consultrsr.net](http://www.consultrsr.net) (Stand: 23.10.2015).
- [148] Gamry Instruments. *Application Note: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. online. [www.gamry.com](http://www.gamry.com) (Stand: 23.10.2015).
- [149] A. E. Falk, B. M. Lacquet und P. L. Swart. „Determination of equivalent circuit parameter of porous dielectrics“. In: *Electronics Letters* 28 (1992).
- [150] W. J. Ellison, K. Lamkaouchi und J.-M. Moreau. „Water: a dielectric reference“. In: *Journal of Molecular Liquids* 68 (1996), S. 171.
- [151] D. Koshal, Hrsg. *Manufacturing engineer's reference book*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1993.
- [152] P. Kurzweil. *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen - 2. Auflage*. Springer Vieweg, 2013.
- [153] O. S. Doroshkevych, A. V. Shylo, O. V. Saprukina, I. A. Danilenko, T. E. Konstantinova und L. A. Ahkozov. „Impedance spectroscopy of concentrated zirconia nanopowder dispersed systems experimental technique“. In: *World Journal of Condensed Matter Physics* 2 (2012), S. 1.
- [154] A. Ehsani, M. G. Mahjani und M. Jafarian. „Electrochemical impedance spectroscopy study on intercalation and anomalous diffusion of AlCl<sub>4</sub> ions into graphite in basic molten salt“. In: *Turkish Journal of Chemistry* 35 (2011), S. 735.

- [155] R. S. Goncalves, D. S. Azambuja, A. M. S. Lucho, M. P. Reche und A. M. Schmidt. „Electrochemical studies of copper, nickel and a Cu55/Ni45 alloy in aqueous sodium acetate“. In: *Materials Research* 2 (2001), S. 97.
- [156] O. Larsson. „Polarization characteristics in polyelectrolyte thin film capacitors :Targeting field-effect transistors and sensors“. Magisterarb. Linköpings universitet, 2009.
- [157] C. Zhao, C. Z. Zhao, M. Werner, S. Taylor und P. Chalker. „Dielectric relaxation of high-k oxides“. In: *Nanoscale Research Letters* 8 (2013), S. 456.
- [158] B. M. Lacquet und P. L. Swart. „A new electrical circuit model for porous dielectric humidity sensors“. In: *Sensors and Actuators B* 17 (1993), S. 41.
- [159] M. Sharma, R. Resta und R. Car. „Dipolar Correlations and the Dielectric Permittivity of Water“. In: *Physical Review Letters* 98 (2007).
- [160] A. Gutina, E. Axelrod, A. Puzenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, N. Kozlovich und Y. Feldman. „Dielectric relaxation of porous glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* (1998).
- [161] Ya. Ryabov, A. Gutina, V. Arkhipov und Yu. Feldman. „Dielectric Relaxation of Water Absorbed in Porous Glass“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 1845.
- [162] L. Kergoat, L. Herlogsson, D. Braga, B. Piro, M.-C. Pham, X. Crispin, M. Berggren und G. Horowitz. „A water-gate organic field-effect transistor“. In: *Advanced Materials* 22 (2010), S. 2565.
- [163] M. T. Johnson, G. Zhou, R. Zehner, K. Amundson, A. Henzen und J. van de Kamer. „High quality images on electronic paper displays“. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* 36 (2015), S. 1666.
- [164] M. L. White. „Encapsulation of integrated circuits“. In: *Proceedings of the IEEE* 57 (1969), S. 1610.
- [165] O. Seok, W. Ahn, M.-K. Han und M.-W. Ha. „High on/off current ratio AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MOS-HEMTs employing RF-sputtered HfO<sub>2</sub> gate insulators“. In: *Semiconductor Science and Technology* 28 (2012), S. 025001.
- [166] H. G. Ong, J. W. Cheah, X. Zou, B. Li, X. H. Cao, H. Tintang, L.-J. Li, H. Zhang, G. C. Han und J. Wang. „Origin of hysteresis in the transfer characteristic of carbon nanotube field effect transistor“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011), S. 285301.



# Publikationen

- M. Kaloumenos, K. Hofmann, D. Spiehl, R. Hoffmann, K. Bonrad. „Electrical properties of solution processed multilayer high-k ZrO<sub>2</sub> capacitors in inert atmosphere“ In: *Thin Solid Films* 600 (2016), S.59-64.
- M. Kaloumenos, P. Pacak, R. Hoffmann, D. Spiehl, K. Hofmann, K. Bonrad. „Influence of Moisture on the Electrical Properties of Solution Processed Multilayer High-k ZrO<sub>2</sub>-Capacitors“ In: *RSC Advances*, 5 (2015), S.107608-107615.
- M. Kaloumenos, K. Hofmann, A. Issanin, W. Jaegermann, K. Bonrad. „Influence of Atmosphere on Solution Processed ZrO<sub>2</sub>-Capacitors“, Material Science and Engineering Congress, Darmstadt, 2014.
- M. Kaloumenos, K. Hofmann, A. Issanin, W. Jägermann, M. Häming, D. Walker, A. Klyszcz, R. Hoffmann, K. Bonrad, P. Kirsch. „The Effects of Constant-Gate-Bias-Stress on the Performance of Solution-Processed IZO Thin-Film Transistors“, Material Science and Engineering Congress, Darmstadt, 2012.
- K. Bonrad, J. Schneider, R. Hoffmann, M. Kaloumenos. „Vorprodukte für die Herstellung von dünnen Oxidschichten und deren Anwendung“, Patent WO2015032462 A1.
- R.C. Hoffmann, M. Kaloumenos, D. Spiehl, E. Erdem, S. Repp, S. Weber, J. J. Schneider. „A microwave molecular solution based approach towards high-k-tantalum(v)oxide nanoparticles: synthesis, dielectric properties and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of their defect chemistry.“ In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015), S. 31801-9.
- R.C. Hoffmann, M. Kaloumenos, E. Erdem, S. Weber, J.J. Schneider. „Microwave-assisted synthesis, characterisation and dielectric properties of nanocrystalline zirconia.“ In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (2014), S. 5554.
- R.C. Hoffmann, M. Kaloumenos, S. Heinschke, E. Erdem, P. Jakes, R.A. Eichel, J.J. Schneider. „Molecular precursor derived and solution processed indium zinc oxide as a semiconductor in field effect transistor device. Towards an improved understanding of semiconductor film composition.“ In: *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), S. 2577.